

PÉCSI TUDOMÁNYEGYETEM

Fizika Doktori Iskola

Nemlineáris optika és spektroszkópia program

**Fluoreszcens módszerek alkalmazása nanostruktúrák
vizsgálatában**

PhD értekezés

Jánosi Tibor Zoltán

Témavezető:

Dr. Erostyák János

Egyetemi docens



PÉCS, 2016

1. Tartalomjegyzék

1.	Tartalomjegyzék	1
2.	Bevezetés és célkitűzés	3
3.	Méréstechnika	5
3.1.	Műszerek.....	5
3.2.	Időkorrelált egyfoton számlálás (TCSPC)	8
3.3.	Időemissziós mátrix (TRES, Time Resolved Emission Spectra)	9
4.	Tetrakis-kavitand kioltja az antracén fluoreszcenciáját	11
4.1.	Előzmények	11
4.2.	Anyagok és módszerek	12
4.2.1.	A fluoreszcencia kioltása	12
4.2.2.	Abszorpciós korrekció fluoreszcencia intenzitás mérésekor	18
4.2.3.	Anyagok	19
4.3.	Eredmények	19
4.3.1.	Abszorpció	19
4.3.2.	Fluoreszcencia élettartam	20
4.3.3.	Fluoreszcencia intenzitás.....	22
5.	Tetra-triazol-piridazin kavitand fény indukált fluoreszcencia erősödése	27
5.1.	Előzmények	27
5.2.	Anyagok és módszerek	29
5.2.1.	Anizotrópia lecsengése.....	30
5.3.	Eredmények	35
5.3.1.	Abszorpció	35
5.3.2.	Fluoreszcencia intenzitás.....	36
5.3.3.	Kvantumhatásfok.....	45
5.3.4.	Fluoreszcencia élettartam	46
5.3.5.	Anizotrópia lecsengés.....	48
6.	Szilícium-karbid nanokristályok lumineszcenciájának elemzése időemissziós mátrixok segítségével	52
6.1.	Előzmények	52
6.2.	Anyagok és módszerek	55

6.2.1.	Time-Resolved Area-Normalized Emission Spectra (TRANES)	55
6.2.2.	Decay Associated Spectra (DAS).....	57
6.2.3.	Anyagok	58
6.3.	Eredmények	59
6.3.1.	Alumíniummal adalékolt és a metanolban oldott SiC NC-ok vizsgálata.....	59
6.3.2.	Különböző mértékben redukált SiC NC-ok vizsgálata	67
7.	Összefoglalás és tézispontok	73
8.	Summary.....	77
9.	Köszönetnyilvánítás.....	81
10.	Saját publikációk	82
10.1.	A disszertáció alapját képező cikkek	82
10.2.	A témában megjelent posztterek	82
10.3.	Egyéb cikkek	83
11.	Irodalomjegyzék	86

2. Bevezetés és célkitűzés

Doktori munkámat a Pécsi Tudományegyetem Természettudományi Kar Fizikai Intézetének munkatársaként végeztem. Egyúttal a Spektroszkópia Kutatócsoport tagja is vagyok, amely a Szentágotthai János Kutatóközpontban kapott helyet és a kísérletek legnagyobb részét is az itt található Horiba Jobin-Yvon NanoLog spektrofluoriméterrel hajtottam végre.

A fluoreszcencia spektroszkópia utóbbi évtizedekben tapasztalható széleskörű elterjedése a biofizikai, biokémiai és orvostudományi kutatásokban alapvetően két okra vezethető vissza:

- A fluoreszcencia élettartama (0,1-100 ns) a molekuláris folyamatokat leíró időállandók nagyságrendjébe esik. Például az oxigén molekulának kb. 10 ns-ra van szüksége, hogy a sejtfal vastagságával megegyező utat megtegyen diffúzió segítségével, ami lehetővé teszi a fluoreszcencia kioltásának elterjedt alkalmazását. Hasonlóan, a makromolekulák forgását jellemző időállandó is ebbe a tartományba esik, ami a fluoreszcencia anizotrópiás vizsgálatok alkalmazhatóságának alapjait szolgáltatja.
- A fluoreszcencia jellemzői (spektrum, hatásfok, élettartam, anizotrópia) nagymértékben függenek a fluoreszcens molekula közvetlen környezetétől, vagyis a fluoreszcencia a molekuláris környezet nagyon érzékeny indikátora.

CÉLKITŰZÉS: Fluoreszcencia spektroszkópiával, mint alkalmazott módszerrel, az alábbi három területen folytatott vizsgálataim céljai a következők:

- Tetrakis (ketokarboxamid) kavitand - antracén rendszerben a fluoreszcencia kioltásának kvalitatív és kvantitatív jellemzése és az azt leíró modellek összehasonlítása.
- Tetra-triazol-piridazin kavitand fluoreszcenciája UV-fény hatására bekövetkező felerősödésének részletes vizsgálata, valamint a jelenség magyarázata.
- Szilícium-karbid nanokristályokban (SiC NC-ben) a lumineszcencia spektrális- és élettartam komponensekre bontása és a komponensek eredetének feltárása.

A szóhasználat jelen idejű, mert mindkét témában jelenleg is élő együttműködést valósítunk meg, a disszertációban bemutatott eredményekre épülő vizsgálatokat folytatunk.

A kavitandok tanulmányozása a Pécsi Tudományegyetem Szervetlen Kémia Tanszékével való együttműködés keretében valósult meg. Prof. Kollár László munkatársai, Dr. Csók Zsolt és Kégl Tímea szintetizálták a molekulákat, a mi csoportunk pedig a fluoreszcenciás vizsgálatokat végezte. Ezek a molekulák a merev üreges felépítésüknek köszönhetően ígéretes jelöltek gazda-vendég típusú reakciókban a gazda szerepére, vagyis megvalósítható a molekulák reverzibilis átmozgatása az oldószerből a kavitandba és vissza. További nagy előnye ennek a molekulatípusnak, hogy a kavitand karjain elhelyezhető funkciós csoportokkal a kavitand célzott kötődése érhető el, ami a molekulák irányított szállításához szükséges.

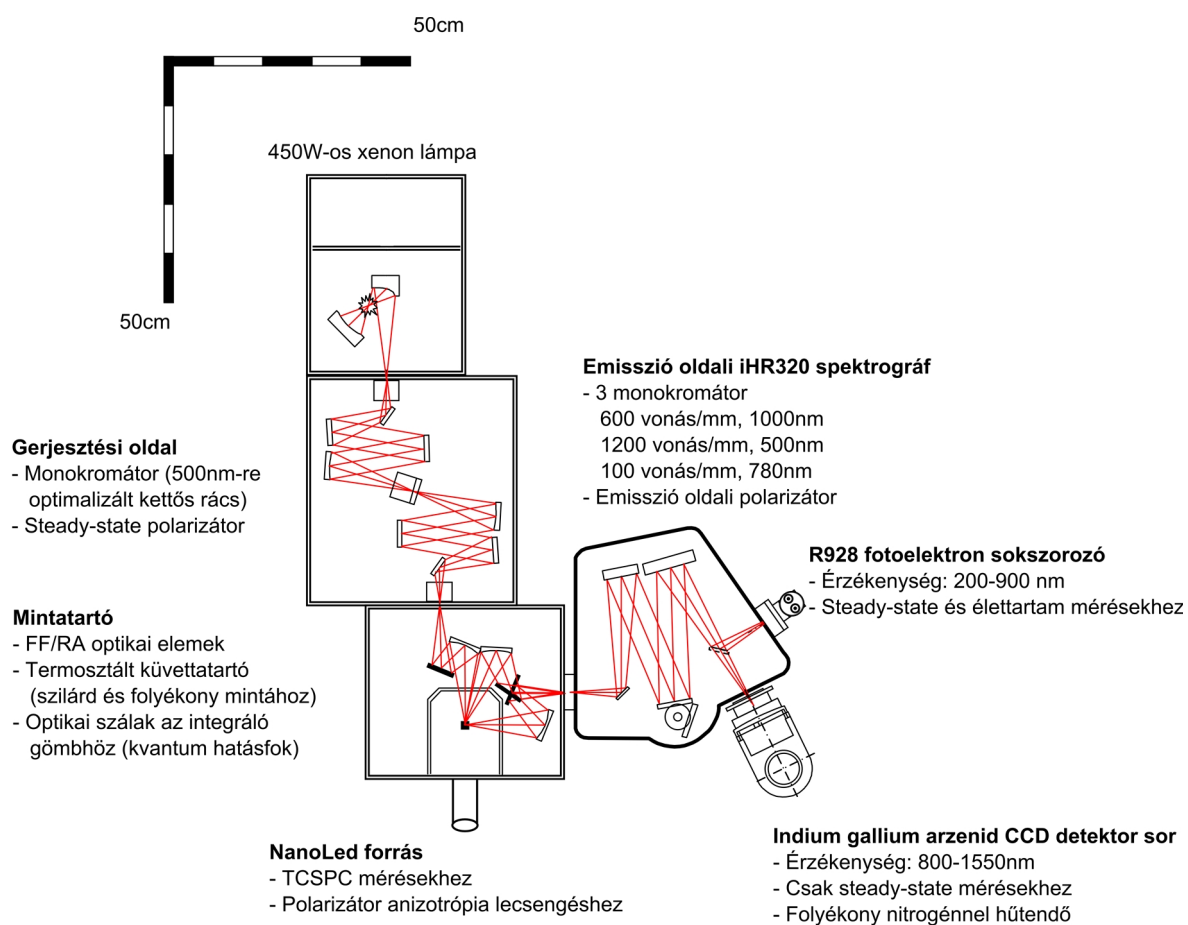
Kutatásaim során elsődleges célul tűztem ki olyan mérőmódszerek kidolgozását, amelyek a kavitandok széleskörű vizsgálatát teszik lehetővé. A módszereket alkalmazva, az analízis elvégzésével célom volt a tapasztalt jelenségek magyarázata illetve a struktúra és a működés közötti összefüggés meghatározása.

Az MTA Wigner Fizikai Kutatóközpontjából Prof. Gali Ádám csoportjával dolgozunk együtt. Beke Dávid állította elő azokat az adalékolt SiC NC-ket, amelyek fluoreszcenciáját vizsgáltuk. A vízzoldhatóság, a stabil fluoreszcencia és a biokompatibilitás mind olyan tulajdonságai a SiC NC-knek, amelyek szükségesek biomolekulák vizsgálatakor. A mérettel és a felületi csoportokkal is hangolható fluoreszcens tulajdonságoknak, valamint az adalékolással beállíthatóan, a spektrális biológiai ablakban történő gerjeszthetőségnek köszönhetően a SiC NC-k ígéretes jelöltek a vizsgált minta láthatóvá tételére biológiai képalkotó eljárásokban. Célul tűztem ki olyan kiértékelő, elemző módszerek megkeresését, amelyek alkalmazásával a SiC NC-k lumineszcenciája emissziós centrumokhoz rendelhető.

3. Méréstechnika

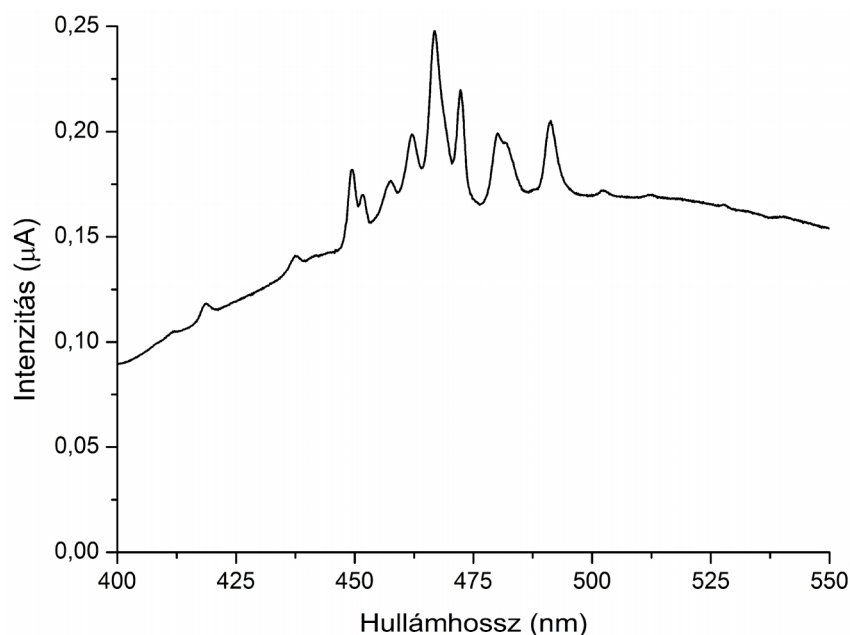
3.1. Műszerek

Az abszorpciós méréseket UV és látható tartományban egy Thermo Fisher Scientific márkájú, Evo600 típusú kétsugaras spektrofotométerrel hajtottuk végre. A fluoreszcenciás vizsgálatokhoz HORIBA Jobin-Yvon, NanoLog FL3-2iHR spektrofluorimétert használtunk, melynek blokksémája az 1. ábrán látható.



1. ábra. A NanoLog mérőrendszer blokksémája

Folytonos megvilágítású vagyis steady-state mérések esetén egy nagynyomású xenon ívlámpa szolgált fényforrásként. A lámpa intenzitás spektrumát a 2. ábra mutatja. Jól megfigyelhető, ahogy a folytonos spektrumra szuperponálódnak a karakterisztikus vonalak jellemzően, de nem kizárólag 450 és 500 nm közt. A lámpa intenzitás eloszlása nagyjából 1000 nm-ig történő gerjesztést tesz lehetővé.



2. ábra. A xenon-lámpa intenzitásának hullámhossz függése 400 nm és 550 nm közti tartományban

Kettős rácson monokromátorral választjuk ki a gerjesztés hullámhosszát és az itt található rések vastagságának változtatásával állítható be az optimális intenzitás. A rés szélességének változtatásakor a központi hullámhossz környezetében található keskenyebb vagy szélesebb hullámhossz tartományból engedjük át a fényt. A helyes intenzitás meghatározásakor két jelenséget kell figyelembe vennünk: a nagyobb intenzitás erősebb fluoreszcencia emissziót hoz létre, viszont ugyanakkor a szélesebb gerjesztési tartomány miatt a vizsgálandó minta spektrumának esetleges finomszerkezete rejtve maradhat. A steady-state polarizációs méréseknél alkalmazandó, gerjesztés oldali polarizátor is itt kapott helyet. Szintén itt, a gerjesztési oldalon helyezkedik el a referencia-detektor. Ez a mintatérbe belépő fény intenzitását méri, ami azért szükséges, mert az emisszió a gerjesztő intenzitással egyenesen arányos, tehát a mért emisszió és a referencia jel hányadosa adja meg fluoreszcencia emisszió korrekt spektrális alakját. A mintatérben található az állandó hőmérsékleten tartható küvettatartó. A hőmérsékleti stabilitást egy Thermo Scientific (AC200-A25) vízkeringető termosztát biztosítja. A mintatérben tudunk váltani az FF (Front Face) és az RA (Right Angle) megfigyelési módok közt. Általában RA üzemmódban, vagyis a gerjesztő fényre merőleges megfigyelést alkalmazva használjuk a fluorimétert. Az FF megfigyelést az indokolhatja, ha nagy az oldat optikai denzitása és

emiatt nem jut a gerjesztő fény az oldat belsejébe, ekkor - ahogy az az 1. ábrán is látható - az emittált fotonokat a gerjesztéssel közel azonos irányból gyűjtjük be.

A NanoLog mérőeszköz moduláris felépítésének köszönhetően a küvetatartó egyszerűen lecserélhető egy olyan kiegészítőre, amely optikai szálon keresztül a gerjesztő fényt az úgynevezett integráló gömbbe vezeti, majd az ott található minta által kibocsátott fotonokat szintén száloptikával visszajuttatja a mérőberendezésbe. Ebben az elrendezésben abszolút kvantumhatásfok mérést tudunk megvalósítani.

A fluoreszcencia lecsengésének mérését a később tárgyalandó időkorrelált egyfoton számlálás (Time-Correlated Single Photon Counting, TCSPC) módszerével hajthatjuk végre a berendezéssel. A mi esetünkben NanoLed típusú diódák szolgáltatják a TCSPC-hoz szükséges fényimpulzusokat. Az alkalmazott NanoLed-ek egy jól meghatározott hullámhosszon, nagyjából 1 ns időbeli félértékszélességű impulzust bocsátanak ki. Az elérhető hullámhosszak a következők: 280 nm, 295 nm, 321 nm, 453 nm, 570 nm, 632 nm, 745 nm és 785 nm. A NanoLed-ek az 1. ábrán jelzett bemenetnél kapcsolódnak a műszerhez, az ugyanitt elhelyezett polarizátor ad lehetőséget az anizotrópia lecsengésének méréséhez. A minta által kibocsátott fényből az emisszió oldali reflexiós rácsos monokromátorok a rések segítségével határozzák meg a vizsgálandó hullámhossz tartományt. Az emisszió oldali polarizátor mind a steady-state polarizáció mind az anizotrópia lecsengésének mérésében szerepet kap. A három különböző rácsállandójú monokromátor jelenlétét az InGaAs CCD detektor felhasználása magyarázza meg. Ha a CCD detektorral rögzítjük a fényintenzitást, akkor a fényt nem egy szűk résen át engedjük a detektorhoz, hanem egy viszonylag széles spektrális tartomány érkezik a detektorhoz és ez a fénynyaláb a teljes detektorsort megvilágítja. Amíg a fotoelektron-sokszorozó mint detektor felhasználásakor egy résen átengedve jön létre a spektrális bontás, a CCD detektor esetében az egymás melletti 512 detektor-pixel egymástól elkülönülten, de egyidejűleg mért jele adja meg a teljes spektrumot. Mivel a reflexiós rács és a detektor távolsága állandó, ezért a rácson való elhajlást leíró egyenlet ($\lambda = d \sin \alpha$ ahol d a rácsállandó) határozza meg milyen hullámhossz tartomány felel meg annak a $\Delta \varphi$ szögnek ahol a CCD detektor látszik a monokromátor felől tekintve. Láthatóan, ha a rácsállandót növeljük, akkor szélesebb hullámhossz tartomány esik a detektorsorra, viszont a rögzített számú detektor miatt a két szomszédos detektorra eső hullámhossz távolabb kerül egymástól, vagyis a

spektrális felbontás romlása az az ár, amit a megnövekedett tartományért fizetnünk kell. Természetesen az InGaAs CCD detektor szobahőmérsékleten túl zajos jelet szolgáltat, a szükséges üzemi hőmérsékletet folyékony nitrogénnel érjük el. A CCD detektorok a látható fény vörös tartományában és a közeli infravörösben használhatóak, míg az ultraibolya és a látható tartományban fotoelektron-sokszorozóval rögzítjük a fény intenzitását. Steady-state mérésekhez InGaAs CCD detektor és fotoelektron-sokszorozó egyaránt használható detektorként, ebben az esetben a fluoreszcencia emissziós hullámhossza határozza meg, melyik típust érdemes alkalmazni. TCSPC esetében nincs ekkora szabadságunk, ennél a módszernél csak fotoelektron-sokszorozó használható detektorként.

3.2. Időkorrelált egyfoton számlálás (TCSPC)

Az időkorrelált egyfoton számlálás esetében a mintát nem folytonosan, hanem rövid idejű fény impulzussal gerjesztjük. A fluorofor által kibocsájtott fotonok legnagyobb része érzéketlen marad a detektor számára és csak a maradékot, ami kb. 100 gerjesztésenkénti 1 foton, érzékeli. A minél kisebb fotonszámra azért van szükség, hogy minimálisra csökkentsük az egy időablakon belüli 2 vagy több foton megjelenéséből származó jelalaktorzulást. Regisztráljuk, mennyi idő telt el a gerjesztő impulzus és a beérkező foton közt. A mért időbeli késlekedésnek megfelelő időablakban eggyel növeljük a beütésszámot. Ha ezt az elemi mérést elegendően sokszor megismételjük, akkor a gerjesztéstől eltelt idő függvényében kapott beütésszám megadja azt, milyen intenzitás – idő összefüggést kapnánk, ha képesek lennénk egyetlen gerjesztés utáni intenzitást mérni.

A mért intenzitás a gerjesztő jel és a valódi lecsengés konvolúciójaként jön létre, hiszen a gerjesztő jel mindig véges hosszúságú és a t időben mért intenzitás az összes korábbi gerjesztés hatására létrejövő lecsengés összege. Ezt a 1. egyenlet írja le [1]:

$$N(t) = \int_{t'=0}^t L(t')I(t-t')dt', \quad (1)$$

ahol: $L(t)$ a valódi gerjesztő jel intenzitása az idő függvényében, $I(t)$ pedig az impulzus válaszfüggvénye, vagyis egységnyi és igen rövid gerjesztőimpulzus után t idővel a fluoreszcencia elméleti intenzitása. Láthatóan a konvolúció a valós gerjesztő impulzus időbeli viselkedésének a jelalakra gyakorolt hatását veszi figyelembe. Az illesztés az a

művelet, amikor megkeressük azt az impulzus válaszfüggvényt, amelynek a mért gerjesztő jellel vett konvolúciója legjobban egyezik a mért intenzitással.

3.3. Időemissziós mátrix (TRES, Time Resolved Emission Spectra)

A fluoreszcencia élettartam mérésekor egy fix hullámhosszon rögzítjük a minta emisszióját például a 3.2 fejezetben tárgyalt időkorrelált egyfoton számlálás módszerével $[I(\lambda, t)]$. Az időemissziós mátrix [1] az élettartam mérés kiterjesztésével kapható meg. Ekkor a fluoreszcencia intenzitását nem csak egyetlen hullámhosszon, hanem különböző hullámhosszakon egy hullámhossz tartományt lefedve rögzítjük. A mért lecsengési görbék hullámhossz függőek. Ezután a mért lecsengési görbéket multi-exponenciális függvénnyel illesztjük [2].

$$I(\lambda, t) = \sum_{i=1}^n a_i(\lambda) e^{-\frac{t}{\tau_i(\lambda)}}, \quad (2)$$

ahol $I(\lambda, t)$ a különböző hullámhosszakon mért intenzitás görbéket jelöli, $a_i(\lambda)$ a preexponenciális faktor $\tau_i(\lambda)$ pedig az adott tag lecsengési ideje. A preexponenciális faktorok összegére normálunk, vagyis $\sum_{i=1}^n a_i(\lambda) = 1$.

Az így kapott lecsengési görbéket arra használjuk, hogy a mért intenzitásnak egy simított, tehát a szükségszerűen jelen lévő mérési zajtól mentes megfelelőjét állítsuk elő. A kapott illesztési paraméterekhez nem kapcsolunk fizikai jelentést, csak az a célunk, hogy az eredeti görbét minél jobban megközelítő, ugyanakkor megfelelően simított intenzitás lecsengést kapjunk.

Láthatóan az így előállított lecsengési görbe sorozat valamennyi tagja a $t=0$ időpillanatban $I=1,0$ értéket szolgáltat. Ez nyilván nem az intenzitások valós arányait tükrözi. Az intenzitásokat a következő megfontolások alapján állítottam elő. Bármely csatornán az időegységként mért intenzitás egyenesen arányos az adott hullámhosszon az adott csatornához tartozó időintervallumban kibocsájtott fluoreszcencia intenzitással. Tehát a valódi intenzitásokat leíró lecsengési görbét a következő egyenlet adja meg:

$$I'(\lambda, t) = \sum_{i=1}^n \frac{a_i(\lambda)}{T(\lambda)} e^{-\frac{t}{\tau_i(\lambda)}}, \quad (3)$$

ahol $T(\lambda)$ az adott hullámhosszon az időkorrelált egy foton számlálás futási ideje. Ez a megfontolás csak akkor érvényes ha:

- A különböző hullámhosszakon végrehajtott mérések körülményei megegyeznek.
- Az intenzitásgörbék mérésekor azonos csúcs beütésszám eléréséig tartson a mérés.

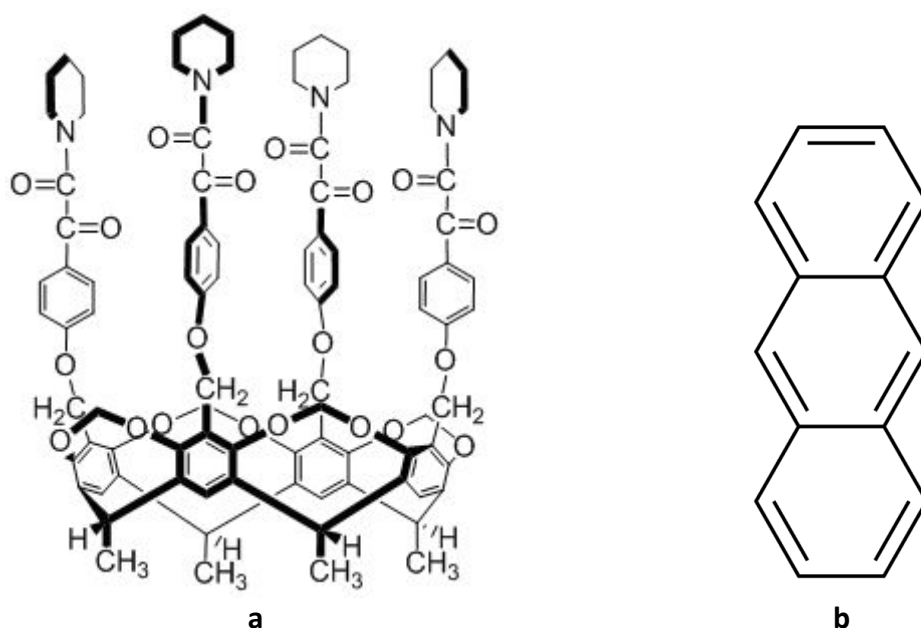
Meg kell említeni, hogy több munka is [1,3,4] a megfelelő intenzitás arányok eléréséhez a steady-state fluoreszcencia értékek felhasználását javasolja. Mivel a mérési idő a lefutott mérés természetes paramétere, én arányossági tényezőként az idő felhasználását részesítettem előnyben. Így megmarad az a lehetőségünk is, hogy a már korrigált lecsengési görbe alatti területet integrálva és azt teljes kisugárzott intenzitásnak tekintve, az így kapott értéket a steady-state emissziós fluoreszcencia spektrummal vessük össze.

Az így előállított, különböző hullámhosszakhoz tartozó intenzitás görbék együtt alkotják az idő-emissziós mátrixot, mely háromdimenziós ábrázolásban egy felületet képez két független változóval: a gerjesztéstől eltelt idővel és a hullámhosszal. A képzett felületet idő-emissziós mátrixnak hívjuk és segítségével mind a fluoreszcencia időbeli fejlődése, mind az esetlegesen jelen levő, egymással spektrálisan átfedő, de különböző élettartammal jellemezhető emittáló centrumok vizsgálhatóak további analitikai módszerek (TRANES és DAS) segítségével.

4. Tetrakis-kavitand kioltja az antracén fluoreszcenciáját

4.1. Előzmények

A kavitandok [5] olyan molekulák, amelyek struktúrája egy viszonylag merev üreget képez. Felépítésüknek köszönhetően a kavitandokat és a velük rokon kalixaréneket gazdaként használják gazda-vendég molekuláris kölcsönhatásokban. A kavitandok jelentőségüket a szupramolekuláris- és a nano-kémiában a sokrétű alkalmazási lehetőségeiknek köszönhetik. Szenzorokként, nanoreaktorokként, illetve gyógyszerszállító rendszerekben alkalmazzák őket [6–10]. A gazda-vendég pár képzésekor mindkét szereplő töltéseloszlása módosulhat és a változások mind időben állandó, mind időbontott fluoreszcenciás módszerekkel követhetőek, ezáltal a fluoreszcencia spektroszkópia a gazda-vendég pár képződés érzékeny detektoraként alkalmazható. Tetrakis (ketokarboxamid) kavitand (**1**) (3.a ábra) és antracén közti kölcsönhatást vizsgáltunk, hogy teszteljük a kavitand (**1**) felhasználási lehetőségeit további alkalmazásokban például szelektív molekulaszállítóként.



3. ábra. A tetrakis (ketokarboxamid) kavitand (**a**) és az antracén (**b**) szerkezete

Az antracén a viszonylag kis molekulamérete miatt alkalmasnak tűnik arra, hogy behatoljon a kavitand belsejébe, mégsem ez volt a fő szempont, ami miatt az antracént

választottuk. Sokkal fontosabb volt az, hogy a különböző oldószerekben már megvizsgált fluoreszcencia tulajdonságai [11–14] stabil háttérrel biztosítanak az esetlegesen létrejövő nem ütközéses, vagyis a komplexképződés miatti kioltás megfigyeléséhez oldatban, különböző gazda-vendég molekula koncentrációk jelenlétében. A megfigyelt fluoreszcencia kioltást két modellel vizsgáltuk: az ütközéses és a Smoluchowski típusú statikus kioltási modell [15] egyidejű jelenlétével jellemeztük.

4.2. Anyagok és módszerek

4.2.1. A fluoreszcencia kioltása

Ha fluorofort tartalmazó oldatba egy másik anyagot keverünk, akkor általában a fluoreszcencia kioltását tapasztaljuk. A molekulák közti kölcsönhatások változatos fajtái eredményezhetik a fluoreszcencia kioltását ezek például a gerjesztett állapotban létrejövő reakciók, molekuláris átrendeződés, energia átadás, komplexképződés az alapállapotban és az ütközéses kioltás. Én itt a felsoroltak közül két fontos speciális kioltási folyamattal foglalkozom részletesebben: a fluorofor és a kioltó molekuláris szintű ütközésének -ményeként létrejövő kioltással, amit dinamikus kioltásnak is neveznek, valamint az alapállapotban lévő molekulák közti kötés eredményeként létrejövő nem fluoreszcens komplexképződéssel, amely folyamatot statikus kioltásnak neveznek. Mind a dinamikus, mind a statikus kioltás értékes információt szolgáltat a fluoreszcens rendszerről. A fluorofor és a kioltó találkozásának szükségességéből fakadóan a legalapvetőbb felhasználása a kioltásnak, hogy a fluoroforok kioltó molekulák általi elérhetőségéről ad információt.

Dinamikus kioltás

A dinamikus kioltás esetében a fluorofor a gerjesztett állapotában ütközik valamelyik kioltó molekulával és az ütközés következtében sugárzás nélkül kerül alapállapotba. Az intenzitás gyengülését a Stern-Volmer egyenlet írja le:

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_C \cdot c_q, \quad (4)$$

ahol I_0 és I a fluoreszcencia intenzitása a kioltó távollétében és jelenlétében, c_q a kioltó koncentrációja és K_C a dinamikus kioltási konstans.

A 4. egyenlet szerint dinamikus kioltás esetén $\frac{I_0}{I}$ lineárisan változik a kioltó koncentrációjával. A következő megfontolásokkal látható ez be.

A fluoreszcencia intenzitása egyenesen arányos a gerjesztett állapotban lévő fluoroforok számával (F^*):

$$I \sim F^*, \quad (5)$$

F^* változását pedig a következő egyenletek írják le kioltó távollétében és a jelenlétében:

$$\Delta F_0^* = f(t)\Delta t - \frac{\Delta t}{\tau_0} F_0^*, \quad (6)$$

$$\Delta F^* = f(t)\Delta t - \left(\frac{\Delta t}{\tau_0} + k_q c_q \Delta t \right) F^*, \quad (7)$$

ahol $f(t)$ az időegységenkénti alapállapotból gerjesztett állapotba jutó molekulák számát jelöli. A k_q -val jelölt bimolekuláris kioltási sebesség adja meg, hogy egységnyi koncentrációban jelenlevő kioltó időegységenként a gerjesztett fluoroforok mekkora részét juttatja vissza alapállapotba. τ_0 -val a kioltó távollétében mért fluoreszcencia élettartamot jelöljük most, ami megegyezik az időegységenkénti gerjesztett-állapotból alapállapotba átmenet valószínűségének a reciprokéval. Egyensúlyi helyzetben az intenzitás állandó vagyis

$$\Delta F_0^* = \Delta F^* = 0. \quad (8)$$

5., 6., 7., és 8. egyenletek alapján [16]:

$$\frac{I_0}{I} = \frac{F_0^*}{F^*} = \frac{\frac{1}{\tau_0} + k_q c_q}{\frac{1}{\tau_0}} = 1 + k_q \tau_0 c_q. \quad (9)$$

A K_C -val jelölt dinamikus kioltási konstans egyenesen arányos (10. egyenlet) a fluorofor fluoreszcencia élettartamával (τ_0) és az arányossági tényező a bimolekuláris kioltási sebesség (k_q):

$$K_C = k_q \tau_0. \quad (10)$$

A 9. egyenletnél elmondottak alapján látszik, hogy dinamikus kioltás esetében a kioltás a fluorofoor élettartamának csökkenésének eredménye, az élettartamra és a kvantumhatásfokra is a 9. egyenlethez nagyon hasonló összefüggés írható fel:

$$\frac{\tau_0}{\tau} = \frac{\Phi_0}{\Phi} = 1 + K_c c_q. \quad (11)$$

A bimolekuláris kioltási sebesség molekula szintű értelmezése

A kioltó és a fluorofoor ütközési frekvenciája (f) egyenesen arányos a kioltó koncentrációjával:

$$f = k_0 c_q, \quad (12)$$

ahol a k_0 arányossági tényezőt, diffúzió határolt kioltási sebességnek hívjuk és értéke a Smoluchowski-egyenletből [17,18] határozható meg. A Smoluchowski-egyenlet az oldószernél nagyobb molekulák diffúzióját jellemzi, ami teljesül esetünkben vagyis amikor antracén és **1** van oldva DMF-ben.

$$k_0 = 4\pi N_A R D \quad (13)$$

ahol N_A az Avogadro szám $\left(N_A = 6 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}\right)$, R az ütközési sugár D pedig az antracén (D_A) és a kavitand (**1**) (D_C) diffúziós állandójának az összegét jelöli. Feltételezzük, hogy az ütközési sugár megegyezik az antracén (R_A) és a kavitand (**1**) (R_C) molekulásugarának összegével [19]. Ezekkel a Smoluchowski-egyenlet (13. egyenlet) átírható:

$$k_0 = 4\pi N_A (R_A + R_C) (D_A + D_C). \quad (14)$$

Stokes-Einstein egyenlet [20] adja meg a diffúziós állandót:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R}, \quad (15)$$

ahol k a Boltzmanállandó $\left(k = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}\right)$, $\eta = 0,92 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ a DMF viszkozitása, R a molekula sugara T pedig az abszolút hőmérséklet. Ezeket felhasználva a következőt kapjuk a diffúzió-határolt kioltási sebességre:

$$k_0 = 1,758 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \left(2 + \frac{R_A}{R_C} + \frac{R_C}{R_A}\right). \quad (16)$$

A kioltásban résztvevő molekulák sugarának ismeretében, a 16. egyenlet lehetőséget ad a diffúzió-határolt kioltási sebesség becslésére. Ha a bimolekuláris kioltási sebesség kisebb, mint diffúzió-határolt kioltási sebesség, ez azt jelzi, hogy a fluorofor részben védve van az ütközéstől vagy a kioltás hatékonysága alacsony. Abban az esetben, ha a bimolekuláris kioltási sebesség meghaladja a diffúzió határolt kioltási sebesség értékét ez további kioltási mechanizmust jelez.

A 5. és 11. egyenlet homogén, a kioltó által ugyanannyira elérhető fluoroforok esetén lesz igaz. Ebben az esetben az $\frac{F_0}{F}$ -et vagy $\frac{\tau_0}{\tau}$ -t vagy $\frac{\Phi_0}{\Phi}$ -t ábrázolva a kioltó koncentrációjának függvényében olyan egyenest kapunk, amely az y -tengelyt egynél metszi, a meredeksége pedig a K_C a dinamikus kioltási konstans. Ez a Stern-Volmer ábra. Ha a fluoroforok egy része nem elérhető a kioltó számára, akkor a Stern-Volmer ábra az x -tengely irányába tér el az egyenestől.

Egyidejű dinamikus és statikus kioltás

Más típusú eltérést tapasztalunk a Stern-Volmer ábrán, ha egyidejűleg fellép statikus és dinamikus kioltás is. Ebben az esetben a módosított Stern-Volmer egyenlet [15] (17. egyenlet) írja le a fluoreszcencia intenzitását különböző kioltó koncentrációk esetén.

$$\frac{I_0}{I} = (1 + K_C c_q)(1 + K_S c_q), \quad (17)$$

ahol I_0 és I a fluoreszcencia intenzitása a kioltó távollétében és jelenlétében, c_q a kioltó koncentrációja, K_C és K_S pedig a dinamikus és statikus kioltási konstansok. A módosított Stern-Volmer egyenletet átrendezve a következőt kapjuk:

$$\frac{\frac{I_0}{I} - 1}{c_q} = (K_C + K_S) + (K_C \cdot K_S) c_q \quad (18)$$

Látható, hogy a 18. egyenlet bal oldalát a kioltó koncentráció (c_q) függvényében ábrázolva a tengelymetszet $K_C + K_S$ -t a meredekség pedig a $K_C \cdot K_S$ értékét szolgáltatja, vagyis a kioltási állandókat egy másodfokú egyenlet megoldásaiként kapjuk meg. A konstansok és a megoldások megfeleltetéséhez az élettartammérésekből meghatározott K_C használható. Másik lehetőség a kioltási állandók meghatározására a 11. és a 17. egyenletek összevetéséből adódik.

$$\frac{I_0}{I} = \frac{\tau_0}{\tau} (1 + K_s c_q), \quad (19)$$

ahol $\frac{\tau_0}{\tau}$ az élettartam mérések alapján illesztett értéke a dinamikus kioltásnak, adott kioltó koncentrációnál. Ezek alapján a 20. egyenlet bal oldalát ábrázolva a kioltó koncentráció függvényében, az eredményül kapott görbe olyan egyenes, amely egynél metszi az y -tengelyt és a meredeksége K_s .

$$\frac{I_0}{I} \frac{\tau}{\tau_0} = 1 + K_s c_q. \quad (20)$$

Ha az $\frac{I_0}{I} \frac{\tau}{\tau_0}$ az c_q függvényében ábrázolva eltér az egyenestől, akkor a 17. egyenlet nem írja le helyesen a megfigyelt fluoreszcencia kioltását ekkor másik modell alkalmazása szükséges.

A „sphere of action” kioltási modell

A fluoreszcencia kioltásának „sphere of action” modellje a következő, molekuláris szintű folyamaton alapuló feltételezésen nyugszik. A fluoreszcencia azonnali kioltása jön létre, ha a fluorofoor és a kioltó molekula érintkeznek vagy nagyon közel (a kioltási sugáron belül) kerülnek egymáshoz a fluorofoor gerjesztésének pillanatában. Ennek az azonnali kioltásnak köszönhetően a fluorofoorok egy része nem hoz létre fluoreszcenciát., a maradék az, ami fluoreszkál és aminek a fluoreszcenciáját kioltják a további folyamatok. Feltételezzük a kioltó és a fluorofoor molekulák egyenletes eloszlását a gerjesztés pillanatában. Ha az oldatok elég hígak, feltételezhetjük, hogy Poisson-eloszlás írja le a valószínűségét annak, hogy a fluorofoor és a kioltó molekulák elég közel vannak legyenek az azonnali kioltáshoz. Jelöljük W -val a valószínűségét annak, hogy az azonnali kioltás után megmarad a fluorofoor gerjesztett állapotban, ekkor:

$$\frac{I_0}{I} = \frac{1 + K_{sv} c_q}{W}, \quad (21)$$

ahol K_{sv} az azonnali kioltás után megfigyelhető dinamikus kioltás Stern-Volmer kioltási állandója. Későbbi vizsgálatokhoz érdemes a 21. egyenletet kissé átalakítani [21]:

$$\frac{1 - \frac{I}{I_0}}{c_q} = K_{sv} \frac{I}{I_0} + \frac{1 - W}{c_q} \quad (22)$$

Annak a pontos valószínűségét, hogy n kioltó molekula található V térfogatban a binomiális eloszlás adja meg. Abban az esetben ha a kioltók száma elég nagy és ugyanakkor a V térfogatban található kioltók számának várható értéke elég kicsi, ekkor a Poisson-eloszlás jó közelítése a binomiális eloszlásnak. Ennek megfelelően annak a valószínűsége, hogy V térfogatban n kioltó molekula található:

$$P(n, V) = \frac{\lambda_V^n}{n!} e^{-\lambda_V} \quad (23)$$

Ahol λ_V az átlagos kioltó molekulaszám V térfogatban.

$$\lambda_V = c_q \cdot V \cdot N_A. \quad (24)$$

A binomiális eloszlás akkor közelíthető a Poisson-eloszlással – összhangban a kioltó molekulák alacsony várható értékével a V térfogatban – ha a λ_V értéke megfelelően kicsi. Tipikusan 0,08 az érték, ami felett nem ajánlott a binomiális eloszlás közelítése Poisson-eloszlással.

A 23. egyenlet alapján annak a valószínűsége, hogy nincs kioltó a V térfogatban:

$$P(0, V) = e^{-\lambda_V}. \quad (25)$$

Nyilvánvalóan azok a fluoroforok maradnak gerjesztett állapotban az azonnali kioltás után is, amelyeknek nincs a közelében kioltó. Emiatt:

$$W = P(0, V) = e^{-\lambda_V}. \quad (26)$$

Kis λ_V esetén alkalmazható a lineáris közelítés:

$$W = e^{-\lambda_V} \approx 1 - \lambda_V. \quad (27)$$

A 22. egyenletbe behelyettesítve a 24. és 27. egyenleteket azt kapjuk, hogy:

$$\frac{1 - \frac{I}{I_0}}{c_q} = K_{sv} \frac{I}{I_0} + V N_A. \quad (28)$$

Ebben a formában felírva a „sphere of action” kioltást leíró modellt látható, hogy az $\frac{I}{I_0}$

függvényében ábrázolt $\frac{1 - \frac{I}{I_0}}{c_q}$ analízisével V , vagyis a fluorofort körülvevő aktív térfogat meghatározható. Az akciórádiusz (r) pedig a következő képlettel számolható az aktív térfogattól:

$$V = \frac{4}{3} r^3 \pi . \quad (29)$$

4.2.2. Abszorpciós korrekció fluoreszcencia intenzitás mérésekor

A jelenséget, amikor a kioltó jelenléte megváltoztatja az oldat optikai denzitását azon a hullámhosszon ahol a fluorofort gerjesztjük, látszólagos kioltásnak hívjuk. Ezt a jelenséget figyelembe kell venni, és korrigálni, enélkül ugyanis olyan esetben is fluoreszcencia kioltást tapasztalhatnánk ahol csupán az oldat belsejében már gyengébb megvilágítás, vagyis a kioltó abszorpciójának következménye a lecsökkent fluoreszcencia intenzitás. A látszólagos kioltást a következő megfontolások alapján vehetjük figyelembe [22,23]: A mintát c_q koncentrációval és ε_q moláris extinkciós együtthatóval jellemezhetjük, a mintát tartalmazó kűvetta optikai úthossza d és az eredeti fény intenzitása I_0 , amikor eléri a kűvetta falát. A Beer-Lambert törvénynek megfelelően a kűvetta mélységben, a fény intenzitása:

$$I(x) = I_0 10^{-\varepsilon \cdot c_q \cdot x} . \quad (30)$$

Az intenzitásnak a teljes optikai útra számolt integrálja megadja az effektív megvilágítás értékét:

$$F_{\text{eff}} = \int_0^d I_0 10^{-\varepsilon \cdot c_q \cdot x} dx . \quad (31)$$

$$F_{\text{eff}} = \frac{-I_0}{\varepsilon \cdot c_q \cdot \ln 10} \left[10^{-\varepsilon \cdot c_q \cdot x} \right]_0^d$$

$$F_{\text{eff}} = \frac{-I_0}{\varepsilon \cdot c_q \cdot \ln 10} \left(10^{-\varepsilon \cdot c_q \cdot d} - 10^{-\varepsilon \cdot c_q \cdot 0} \right)$$

$$F_{\text{eff}} = \frac{-I_0}{\varepsilon \cdot c_q \cdot \ln 10} \left(10^{-\varepsilon \cdot c_q \cdot d} - 1 \right)$$

$$F_{\text{eff}} = I_0 \frac{1 - 10^{-\varepsilon \cdot c_q \cdot d}}{\varepsilon \cdot c_q \cdot \ln 10} \quad (32)$$

Teljesen átlátszó minta esetében a megvilágítás értéke:

$$F_t = I_0 \cdot d \quad (33)$$

A látszólagos kioltást figyelembe vevő korrekciós faktor f pedig a teljes megvilágítás és az effektív megvilágítás hányadosa:

$$f = \frac{F_t}{F_{\text{eff}}} = \frac{\varepsilon \cdot c_q \cdot d \cdot \ln 10}{1 - 10^{-\varepsilon \cdot c_q \cdot d}} \quad (34)$$

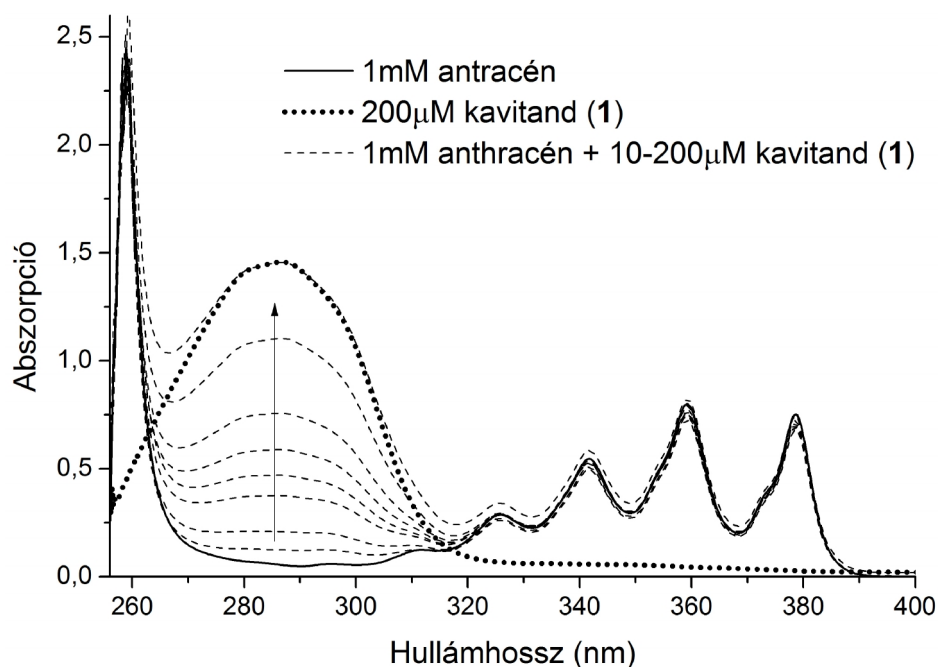
4.2.3. Anyagok

A kavitand **(1)** szintézise a korábban leközölteknek [24] megfelelően történt, szerkezetét az 1. ábra mutatja. Az antracént és az **(1)**-et is spektroszkópai minőségű, a Sigma-Aldrich-tól vásárolt (Product Number: 154814) *N,N*-dimetil-formamid-ban (DMF-ben) oldottuk fel. Amíg az antracén koncentrációja állandó 1mM, az **(1)** koncentrációja 10, 20, 40, 60, 80, 100, 150 and 200 μM volt. Az UV és a látható tartományban elvégzett abszorpciómérést 1miliméteres kvartzküvettában hajtottam végre, a fluoreszcencia spektrum felvételét pedig ugyanebben a küvettában Perkin-Elmer LS 55 fluoriméterrel, amelyben Xe-lámpa szolgáltatja a gerjesztő fényt. TCSPC módszerével rögzítettük a fluoreszcencia lecsengését az oldatokban. A TCSPC-t PicoQuant HydraHarp 400 mérőrendszerrel valósítottuk meg ahol PicoQuant PLS290 lézer szolgáltatja a kb. 900ps-os gerjesztő impulzust 290 nm-es hullámhosszon (Nanoscience Center, Jyväskylä, Finnország). Egy exponenciális függvény megfelelő volt a lecsengési görbék jó minőségű, legkisebb négyzetek módszerére épülő illesztéséhez.

4.3. Eredmények

4.3.1. Abszorpció

Első lépésben a vizsgált oldatok abszorpciós spektrumát rögzítettük a közeli UV – látható tartományban. Az eredményt a 4. ábra mutatja.



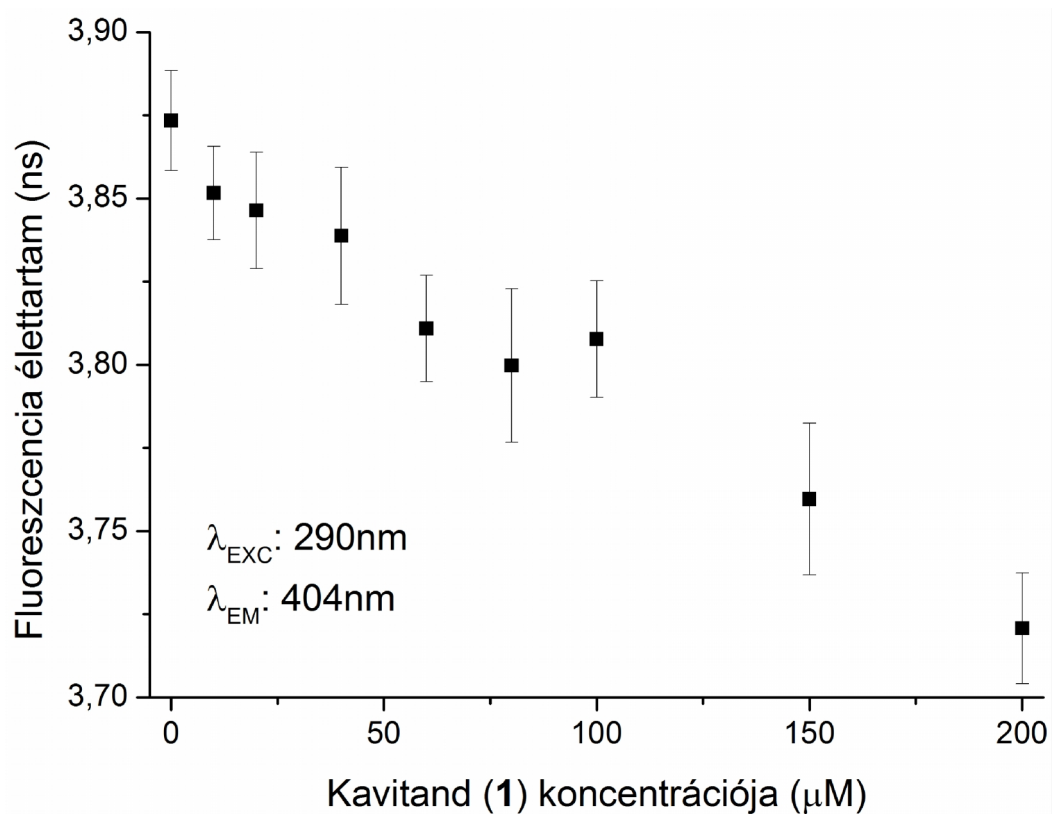
4. ábra. Az antracén és a különböző koncentrációjú kavitand (1) oldatok abszorpciós színeképe

A 4. ábrából látható, hogy a keverék minták abszorpciós spektruma a két komponens önálló spektrumának lineáris kombinációja. Ez azt jelenti, hogy az oldatokban legfeljebb kicsiny erősségű kölcsönhatás lehet az antracén és a kavitand (1) molekulák közt, mert ha komplexet eredményező kötés jönne létre, az várhatóan torzulást eredményezne az abszorpciós spektrumokban.

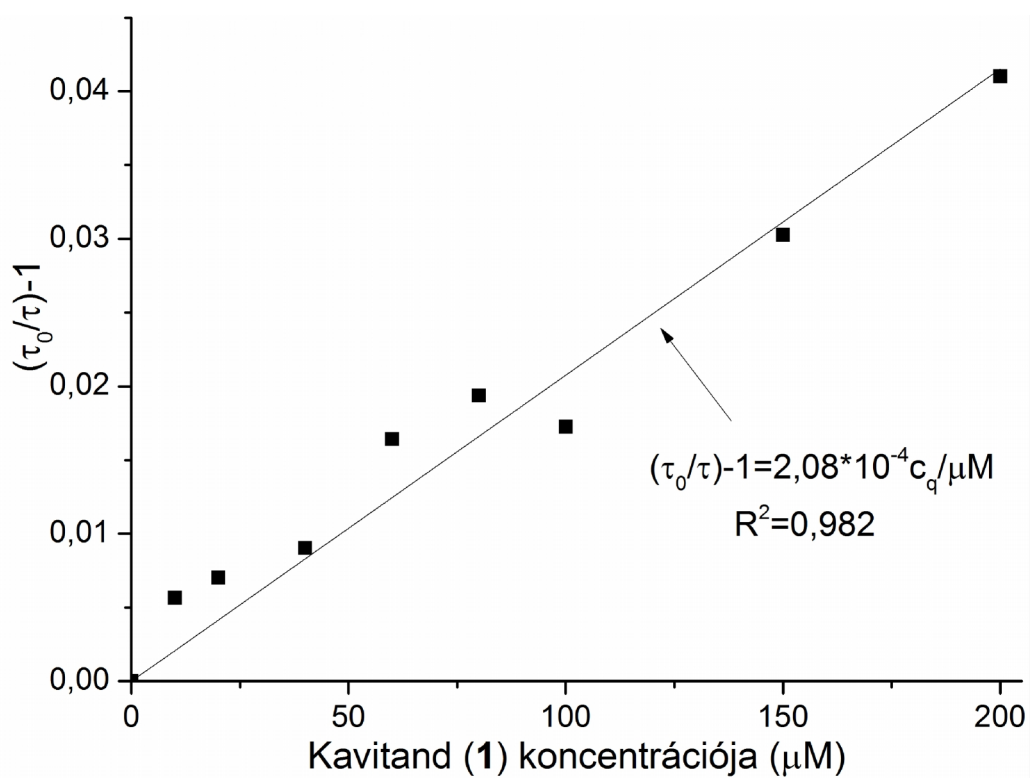
4.3.2. Fluoreszcencia élettartam

A 5. ábrán az antracén fluoreszcencia élettartamát ábrázoltam a kavitand (1) koncentráció függvényében. A gerjesztési hullámhossz 290 nm volt, az emissziót 404 nm-en detektáltam. Egyértelmű élettartam csökkenést tapasztaltunk, ugyanakkor észre kell venni, hogy ez a csökkenés a legnagyobb kioltó koncentráció (200 μM) esetén is csupán 4 százalék.

A kioltó jelenlétében mért élettartam csökkenés egyértelműen bizonyítja dinamikus kioltás jelenlétét az antracén és a kavitand (1) közt. Azért, hogy további információt nyerjünk a mért adatokból, elkészítettem az élettartam értékekből származtatott Stern-Volmer görbét, amely a 6. ábrán látható.



5. ábra. Az antracén fluoreszcencia-élettartama különböző koncentrációjú kavitand (1) kioltó jelenlétében



6. ábra. A Stern-Volmer ábra az antracén fluoreszcencia élettartamára

A 11. egyenlet írja le, hogyan változik a fluoreszcencia élettartama dinamikus kioltás esetében. Az ennek alapján elvégzett lineáris illesztés a következő eredményt szolgáltatotta:

$$\frac{\tau_0}{\tau} - 1 = 2,08 \cdot 10^{-4} \frac{1}{\mu\text{M}} c_q. \quad (35)$$

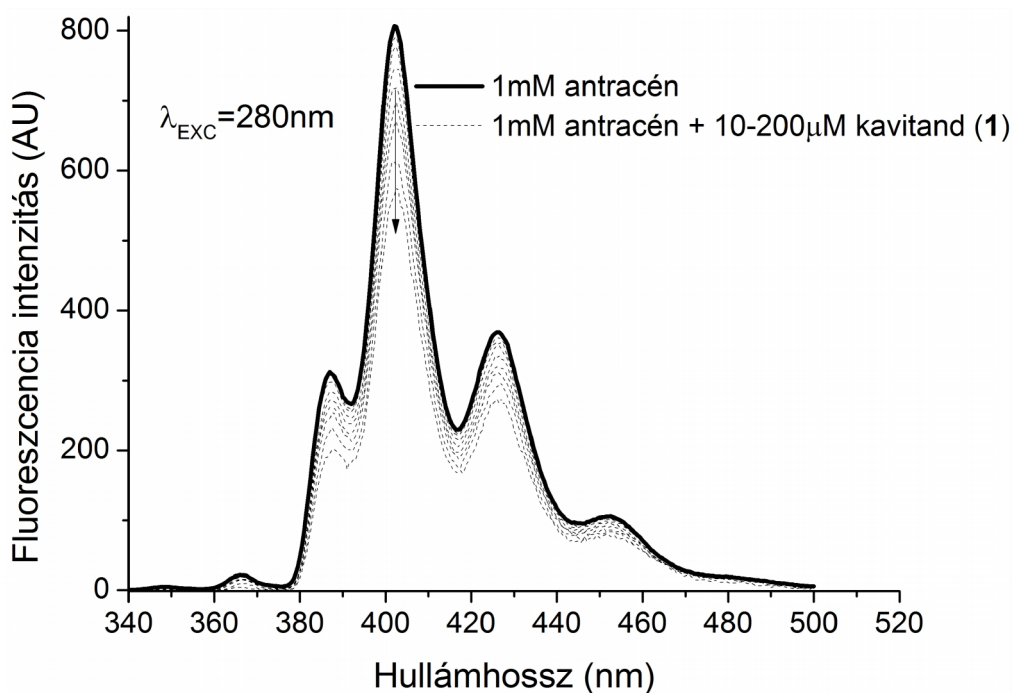
Az illesztés alapján az antracén-kavitand **(1)** rendszert $K_C = 208 \pm 9 \text{ M}^{-1}$ dinamikus kioltási konstanssal lehet jellemezni. Korábbi vizsgálatokban [25] a dinamikus kioltási konstansra 2 M^{-1} és 106 M^{-1} közti értékek adódtak toluolban, metanolban és dietietilén-glikolban oldott antracén esetén trietilamin és 4-butilanilin kioltó jelenlétében.

Az illesztésből meghatározott dinamikus kioltási konstans ismeretében, a bimolekuláris kioltási sebességre a - 10. egyenlet alapján - következő adódik: $k_q = 5,37 \pm 0,23 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. A 16. egyenlet teremt kapcsolatot a kioltásban résztvevő molekulák sugara és a diffúzió határolt kioltási sebesség közt. Az antracén molekula átmérője jól közelíthető a feltételezés alapján, miszerint a molekula térfogata, megegyezik a Van der Waals térfogatával. Ez alapján $R_A = 0,4 \text{ nm}$ [26]. Molekulamodelllezési számításokból becsülve a kavitand **(1)** sugara 3 nm -nek adódik. Ezen értékeket felhasználva a diffúzió határolt kioltási sebességre a 16. egyenlet alapján $k_0 = 1,5 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ -t kapunk.

A mérésből származtatott bimolekuláris kioltási sebesség nagyságrendileg a diffúzió határolt kioltási sebesség nagyságrendjébe esik, viszont határozottan meghaladja azt. Ez további kioltó mechanizmus jelenlétét valószínűsíti. Ennek a lehetőségnek a feltérképezését a fluoreszcencia intenzitásában tapasztalt változások vizsgálatával végeztük el.

4.3.3. Fluoreszcencia intenzitás

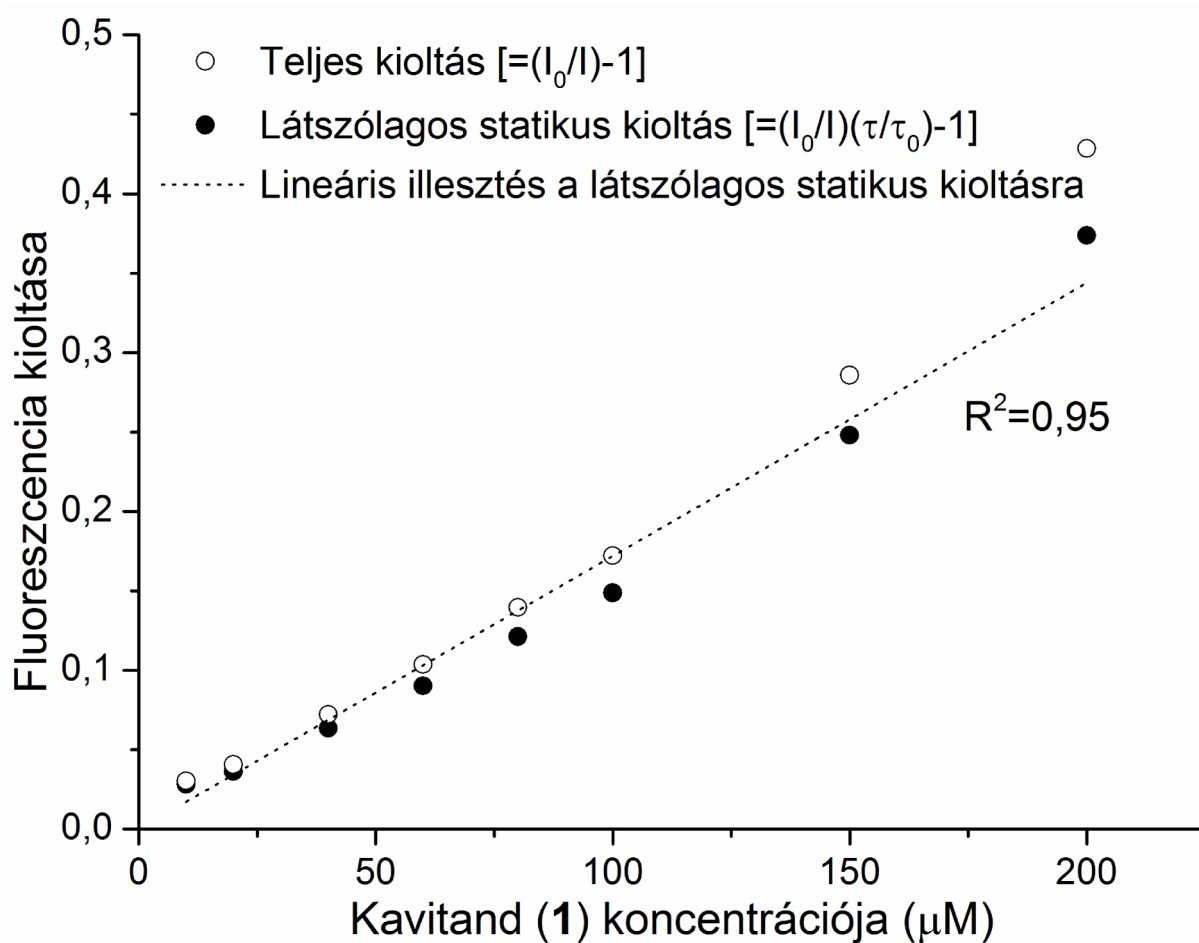
A 7. ábrán láthatóak a 280 nm -en történő gerjesztés eredményeként létrejövő korrigált emissziós spektrumok. A 34. egyenletnek megfelelően a mért intenzitásgörbéket korrigáltam, a célból, hogy eltüntessem a gerjesztő fény intenzitásának a kavitand **(1)** abszorpcióváltozása miatti csökkenését. Az ábrából láthatóan a kioltó jelentősen csökkenti a fluoreszcencia intenzitását, a görbe alakját viszont nem változtatja meg, vagyis az intenzitás csökkenés hullámhossz független.



7. ábra. Korrigált Fluoreszcencia intenzitása az antracénnek különböző kavitand (1) koncentráció esetén

A 8. ábrán bemutatott Stern-Volmer görbe előállításához a 404 nm-es csúcsnál mért intenzitásértékeket használtuk. Az intenzitás csökkenése alapján kiszámoltam a teljes kioltást $\left(\frac{I_0}{I} - 1\right)$, amit a 8. ábrán az üres körök jeleznek. A 20. egyenlet alapján el lehet távolítani a teljes kioltásból a dinamikus folyamat hatását, az így kapott látszólagos statikus kioltást, vagyis a $\frac{I_0}{I} \frac{\tau}{\tau_0} - 1$ -vel definiált értékeket a teli körök mutatják.

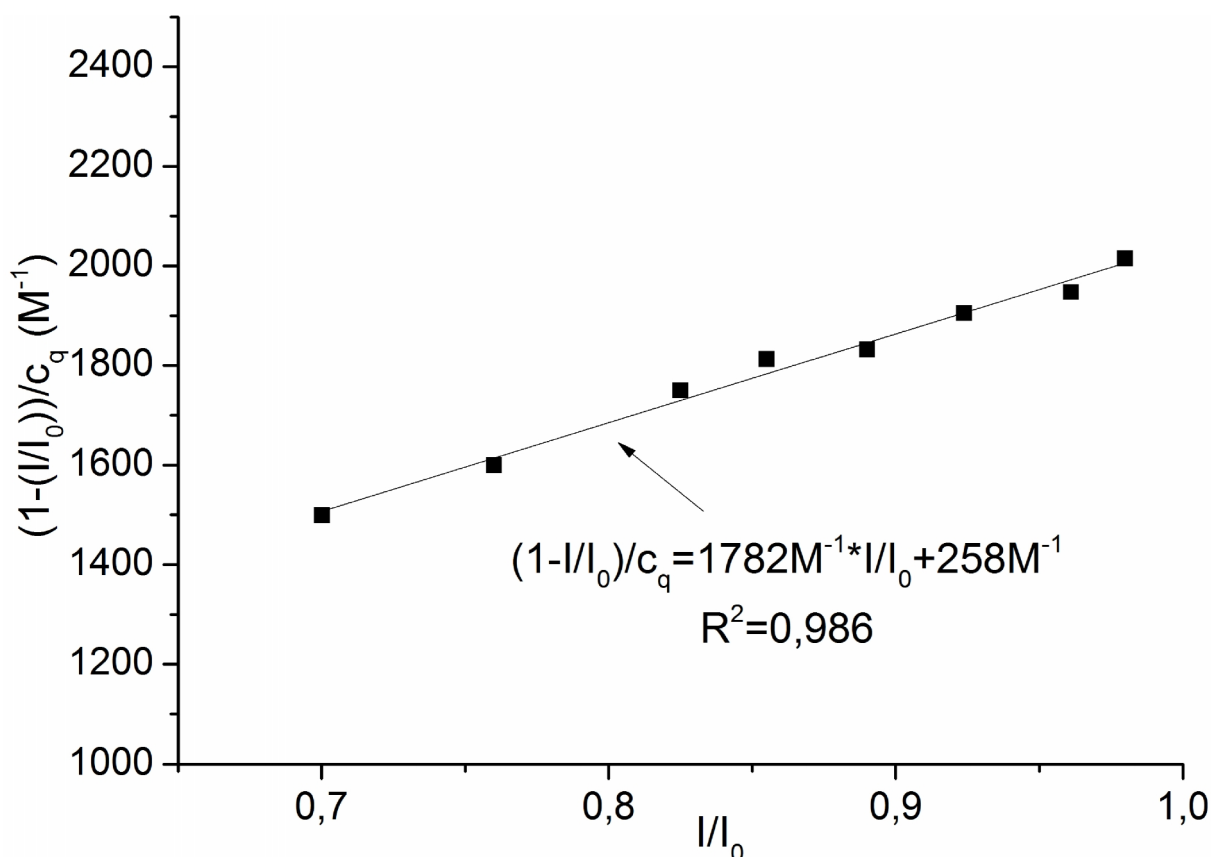
A 8. ábrán a Stern-Volmer görbe pozitív irányú határozott eltérése figyelhető meg az egyenestől, vagyis a dinamikus tag hatását eltávolítva is konkáv marad a görbe az y -tengely irányában. Ez azt jelenti, hogy a 17. egyenlet nem írja le helyesen a kioltás mechanizmusát, más típusú a kioltási folyamat.



8. ábra. $\lambda_{\text{GERJ}}=280$ nm és $\lambda_{\text{EM}}=404$ nm gerjesztési és emissziós hullámhosszakhoz tartozó fluoreszcencia intenzitás Stern-Volmer görbéje

A mért eredményeinkre a „sphere of action” kioltási modellt alkalmazva eltűnnek a zavaró ellentmondások. A 22. egyenletnek megfelelően az egyenlet bal oldalát ábrázolva

az $\frac{I}{I_0}$ függvényében, eredményül a következő (9. ábra) adódik:



9. ábra. A „sphere of action” kioltási modell az antracén fluoreszcencia intenzitására

A 28. egyenlet segítségével az illesztési görbe paramétereiből a modellt jellemző V , vagyis a fluorofort körülvevő aktív térfogat meghatározható. Az illesztés (9. ábra) alapján a tengelymetszet, vagyis $V \cdot N_A$ értékre $258 \pm 68 \text{ M}^{-1}$ adódik, amiből a fluorofort körülvevő aktív térfogat $43 \pm 11,3 \cdot 10^{-23} \text{ dm}^3$ lesz és az ebből kapott akciórádusz $4,68 \pm 0,4 \text{ nm}$. Emlékeztetőül a molekulák sugarai $R_A = 0,4 \text{ nm}$ és $R_C = 3 \text{ nm}$. Az akciórádusz összevethető a molekulásugarak összegével, de kissé meghaladja azt, ez alapján elfogadhatjuk, hogy $4,68 \text{ nm}$ a határ a távolságra, amíg megtörténik az azonnali kioltás antracén és kavitand (1) esetén.

Az elméleti megfontolásoknál elhangzott, hogy a Poisson-eloszlás használhatóságát a λ_V értéke behatárolja és $0,08$ a határ amíg elfogadható a Poisson-eloszlás mint a binomiális eloszlás közelítése. Nézzük meg, hogy a mi esetünkben mennyi λ_V értéke! Mivel λ_V lineárisan változik a kioltó koncentrációjával, ezért elegendő a legnagyobb kioltó koncentráció ($200 \text{ } \mu\text{M}$) esetében kiszámolni. A 24. egyenletbe behelyettesítve a most megkapott aktív térfogatot és a maximális kavitand (1) koncentrációt $\lambda_V = 0,052$ adódik,

vagyis a rendszer megfelel a követelményeknek, a Poisson-eloszlás használatával nem követünk el hibát. Az illesztés jóságát jellemző R^2 értéke 0,986, ez szintén azt igazolja, hogy a megfigyelt fluoreszcencia intenzitás csökkenést az alkalmazott „sphere of action” kioltási modell helyesen írja le.

Korábban is megfigyelték már a Stern-Volmer görbe ilyen irányú eltérését antracén kioltásánál [11–13]. Közülük két tanulmányból anilin és allil 2,4-dinitrofenil-éter okozta az antracén fluoreszcencia kioltását különböző oldószerekben és a kioltás leírására a „sphere of action” kioltási modellt alkalmazták. A kapott paramétereket az 1. táblázatban hasonlítom össze.

Kioltó	$K_{SV} (M^{-1})$	$R (nm)$
Anilin	12-38	1,2-3,8
Allil 2,4-dinitrofenil éter	766-1410	0,61-0,72
Kavitand (1)	1782 ± 78	$4,68 \pm 0,4$

1. táblázat. A „sphere of action” kioltási modellből származtatott állandók összehasonlítása különböző kioltók esetén [12,13]

Az R (akciórádiusz) általam mért magasabb értéke összhangban van a nagyobb molekulamérettel és a viszonylag nagy K_{SV} az antracén további hatékony statikus kioltását jelzi.

5. Tetra-triazol-piridazin kavitand fény indukált fluoreszcencia erősödése

5.1. Előzmények

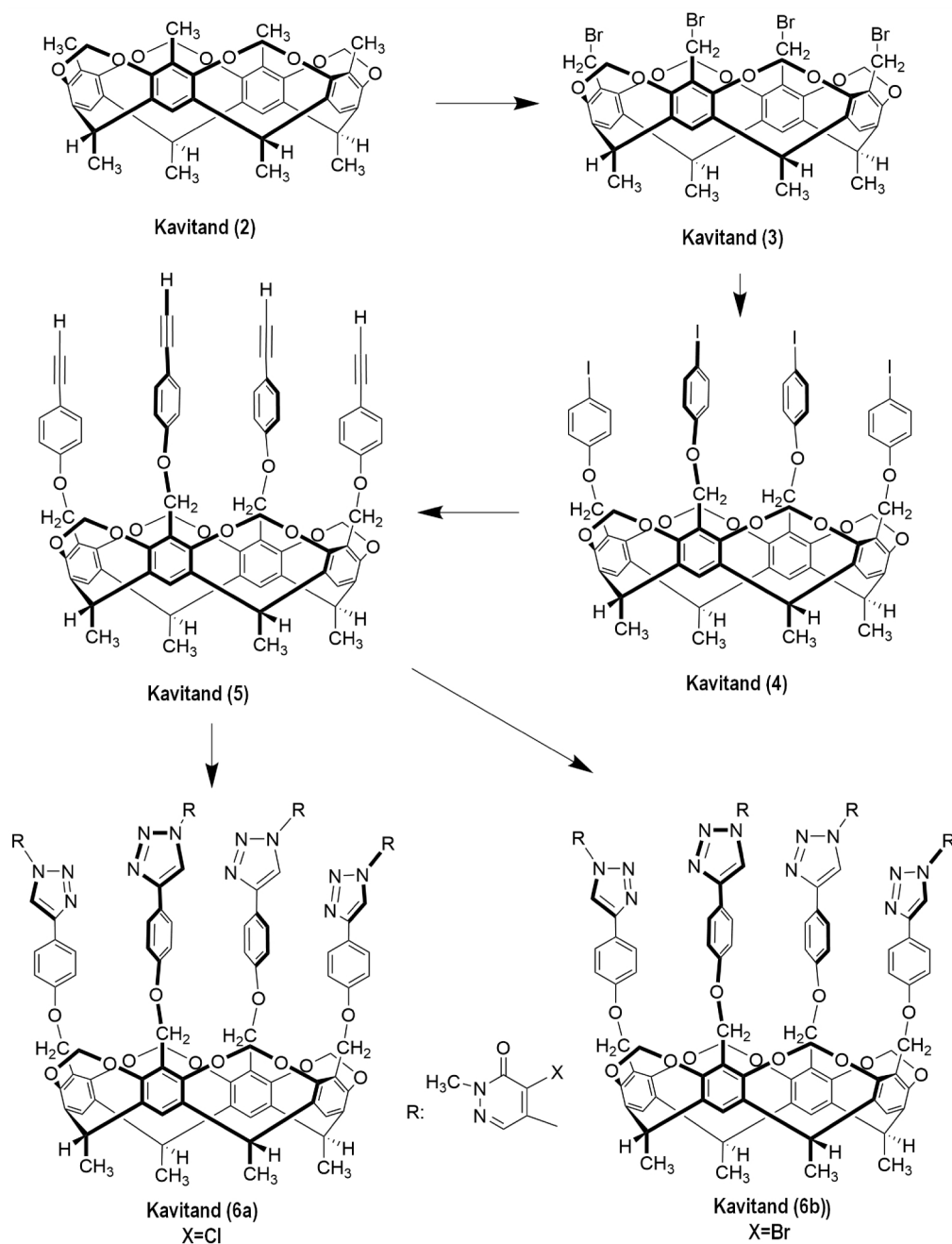
A fluoreszcencia erősödése és a fotokromizmus (vagyis az anyagok abszorpciójának fény hatására bekövetkező reverzibilis változása) széles körben vizsgált jelenségek. Népszerűségüket az ígéretes felhasználási lehetőségeknek, mint nagy fényintenzitástól védő anyagok [27,28], fotoaktív anyagok [29,30] vagy fénnel kapcsolható bioanyagok [31,32] köszönhetik. A fluoreszcencia erősödés felhasználásával olyan fluoreszcenciás biológiai-orvosi alkalmazások hatékonysága javítható, mint az in-vivo [33–35] és egysejtes képalkotás [36–38] vagy genetikai és fehérjevizsgálatok [39].

Egyedülálló fluorofór esetében a fluoreszcencia erősödésének változatos okai lehetnek, ezek a következő kategóriákba sorolhatóak:

- A fluoreszcencia spin átmenethez kapcsolódó erősödése. Ez a jelenség alapvetően fém-ligandum komplexekben jön létre {tipikusan vas(II) változatos ligandumokkal képzett komplexeiben [40,41]}, vagy pedig szabad gyök és ligandumok által képzett komplexekben. A spinátmenetet okozhatja a hőmérséklet változása [42] vagy fénybesugárzás [43]. Általában a spinátmenettel megvalósuló állapotok közti átmenet a fluoreszcencia intenzitását és a spektrum alakját is megváltoztatja.
- Szerkezeti és konformációs változásokkal összefüggő fluoreszcencia erősödés. A legismertebb példa a konformációváltozás okozta fluoreszcencia megerősödésre a vízben oldott triptofán fluoreszcencia változása [44,45]. Természetesen a legtöbb szerkezeti változás ami a fluoroforban megy végbe, hatással van a elektronstruktúrára, emiatt a fluoreszcencia jellemzői sem maradnak változatlanok. Beszámoltak fluoreszcencia erősödéséről dimerképződés [46], aggregáció [47] és disszociáció [48] következményeként is.

Előzetes méréseink során kavitandok fluoreszcencia kioltását vizsgáltuk. Valamennyi általunk vizsgált kavitand nagyon stabil fluoreszcencia emisszióval rendelkezett, viszont a tetra-triazol-piridazin esetében nem voltak reprodukálhatóak az intenzitások. Hamarosan kiderítettük, hogy a megvilágítás az, ami az intenzitás változását okozza. Ezután terveztük meg a méréssorozatot azzal a céllal, hogy a fluoreszcencia erősödésének okát feltárjuk.

Kavitandok sorozatában megvizsgáltuk a fluoreszcencia tulajdonságoknak az UV-fény okozta változásait és mérendő anyagoknak azokat a kavitandokat választottuk, amelyek a tetra-triazol-piridazin kavitand szintézisének, mint intermedierek képződnek. A 10. ábrának megfelelően az alap kavitandtól indulva, amely csak a négy metil szubsztituenst tartalmazza a felső karimáján, további csoportok (benzol, triazol és piridazin) hozzáadásával kapott, egyre összetettebb kavitandokon át jutunk a kavitand (6a)-val és kavitand (6b)-vel jelölt, leginkább összetett tetra-triazol-piridazin kavitandokhoz.



10. ábra. A vizsgált kavitandok struktúrája

A fotokromizmus legáltalánosabb magyarázata szerint a fotokrom anyag kétféle állapotban – például kétféle izomerként – fordul elő. Fény hatására bekövetkező fotokromizmus esetében az anyag kétféle állapotának arányát a fénybesugárzás megváltoztatja. A fény az állapotok közti molekuláris szintű kapcsolóként viselkedik. A fotokrom anyagok, mint biomolekulákhoz vagy nanostrukturákhoz kötött jelzők alkalmazása nagyszerű lehetőségeket hordoz magában. A fotokrom molekulában létrejövő fény indukált szerkezeti változások további strukturális változásokat okozhatnak a vizsgált anyagban. Emiatt a fotokrom anyagok felhasználása ígéretesnek tűnik a fotomodulált eszközök továbbfejlesztésében.

Vizsgálataim célja az volt, hogy meghatározzam kavitand (**6a**) esetében a fény-indukált fluoreszcencia erősödésének eredetét, mivel ez alapvető jelentőséggel bír bármilyen alkalmazás esetén. A hipotézisünk az volt, hogy a megfigyelt fluoreszcencia intenzitás növekedésének oka, az UV-fény okozta konformáció-változás. Feltételeztük, hogy a karok képesek elforgogni és ez a forgás alapvetően befolyásolja a kavitand (**6a**) felépítését. Előzetes méréseink azt mutatták, hogy a fluoreszcencia tulajdonságok remek indikátorai a fény hatására bekövetkező változásoknak. Ennek a felfedezésnek az a jelentősége, hogy ennek következményeként a kavitand (**6a**) akár fénnel kapcsolható konténer molekulaként is alkalmazható, vagyis megvalósítható a vendég molekula reverzibilis mozgatása a kavitand üregébe, majd onnan vissza az oldószerbe. Ez a tulajdonság remek alapot szolgáltat kötő és elengedő rendszer létrehozására széleskörű alkalmazási lehetőségekkel.

5.2. Anyagok és módszerek

A kavitandok szintézise a publikációban [49] leírtaknak megfelelően történt. Valamennyi anyag spektroszkópiai tisztaságú dimetil-szulfoxidban (DMSO) volt oldva (Sigma-Aldrich, Product Number: D5879-1L), az oldatok koncentrációja 10 μM volt. Ez alól egyedüli kivétel a koncentrációfüggést vizsgáló méréssorozat volt, ott 0,5 és 10 μM közt változtattuk a kavitand (**6a**) koncentrációját. A váltást a sötét és a megvilágított állapot közt 1 órás 282 nm-es hullámhosszú megvilágítással értük el.

Thermo Scientific (AC200-A25) vízkeringető termosztát tartotta a mintákat állandó 20 °C hőmérsékleten. A jelenség hőmérsékletfüggését is vizsgáltuk, ebben az esetben 20 °C és

85 °C között változott a keringetett víz és így a minta hőmérséklete is. A kísérletek végrehajtásakor ügyeltem arra, hogy a hőmérsékleti egyensúly eléréséig ne kezdődjön el a mérés.

Valamennyi spektroszkópai mérést 4 mm-es kvarcküvetében (Hellma 104F-QS) hajtottuk végre. Az UV és látható spektrumban az abszorpció mérésére kétsugaras spektrofotométert (Thermo Fisher Scientific, Evo600) alkalmaztunk. A 3.1 fejezetben bemutatott HORIBA Jobin-Yvon, NanoLog FL3-2iHR spektrofluoriméterrel rögzítettük a gerjesztési-emissziós mátrixokat, és TCSPC módszerrel mértük meg az anizotrópia lecsengését, valamint a fluoreszcencia élettartamát. A fluoreszcencia élettartamának mérésekor a gerjesztési hullámhossz 280 nm volt 1,2 ns impulzusszélességgel, az anizotrópia lecsengését 321 nm-es hullámhosszal és 1,0 ns impulzusszélességgel jellemzett NanoLed fényforrást használtunk. Azért nem azonos forrást használtunk, mert az anizotrópia lecsengésénél a polarizátorok használata lecsökkenti a megfigyelt fotonok számát. A 321 nm-es NanoLed jóval nagyobb gerjesztő foton intenzitása ellensúlyozza azt, hogy ezen a hullámhosszon a fluoreszcencia határfoka kisebb. A fluoreszcencia intenzitás lecsengését két exponenciális modellt alkalmazásával, legkisebb négyzetek módszerére épülő illesztéssel illesztettük. Az anizotrópia lecsengésén keresztül a rotációs élettartam meghatározását egy exponenciális modell segítségével végeztük. Az időbeli felbontás mindkét méréstípus esetében 55 ps volt. A kvantumhatásfok mérését 10 μ M DMSO-ban oldott uranin referencia oldathoz viszonyítva végeztük.

5.2.1. Anizotrópia lecsengése

1920-ban F. Weigert felfedezte [50], hogy a polarizált fénnel létrehozott fluoreszcencia intenzitása függ a megfigyelő oldali polarizátor irányától, vagyis a kibocsátott fluoreszcencia részben polarizált. Fluoresceint, eozint, rodamin és további fluoreszcens festékeket vizsgált oldatban. Azt tapasztalta, hogy a növekvő molekulamérettel és az oldat viszkozitásával növekszik a fluoreszcencia polarizáltsága, a hőmérséklet növekedésével viszont csökken. Felismerte, hogy az eredményei azt jelentik, hogy a polarizáltság növekedése a fluorofor korlátozott mobilitását jelzi.

A szokásos „Right angle”, vagyis a gerjesztő nyalábra merőleges megfigyelés és függőlegesen polarizált gerjesztés esetén a következő definíció adja meg a fluoreszcencia polarizáltságát:

$$P = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}}, \quad (36)$$

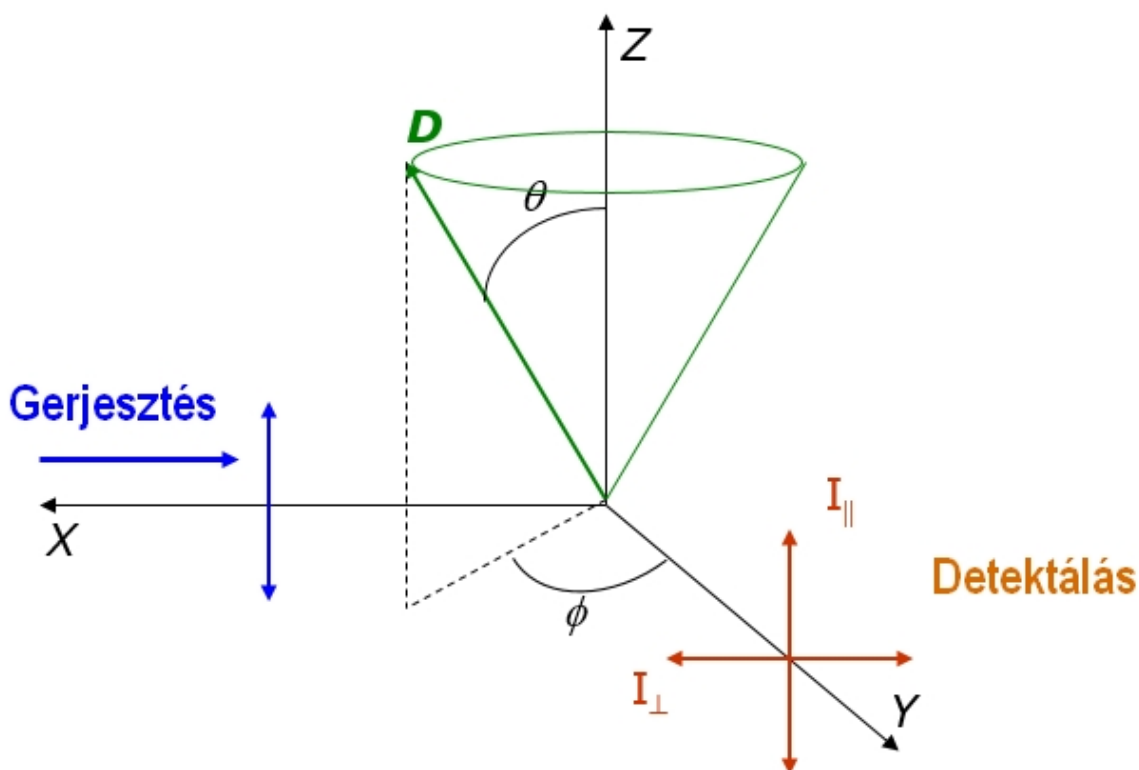
és az alábbi az anizotrópiát:

$$r = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_T} = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}}. \quad (37)$$

P és r a következő egyenletekkel feleltethető meg egymásnak:

$$P = \frac{3r}{2+r} \text{ és } r = \frac{2P}{3-P}. \quad (38)$$

Az azonos jelentéssel bíró polarizáció és anizotrópia közül általában az anizotrópiát részesítik előnyben, mivel az tartalmazza a teljes megfigyelt intenzitást.



11. ábra. A fluoreszcencia anizotrópiája

Ha feltételezzük, hogy az emissziót és az abszorpciót okozó dipólus 0 °-os szöget zár be egymással és mozdulatlanul a 11. ábrán D -vel jelölt pozícióban helyezkedik el, akkor az egyetlen fluorofor által kibocsátott sugárzás komponensei:

$$I_{\parallel} = \cos^2 \Theta \text{ és } I_{\perp} = \sin^2 \phi \cdot \sin^2 \Theta. \quad (39)$$

Ha rögzítjük Θ értékét akkor az összes Θ -val jellemzett dipól által kibocsátott fluoreszcencia anizotrópiáját úgy kapjuk, hogy az intenzitás komponenseit ϕ szerint átlagoljuk:

$$\overline{I_{\parallel}(\Theta)} = \cos^2 \Theta, \quad (40)$$

$$\overline{I_{\perp}(\Theta)} = \sin^2 \phi \cdot \sin^2 \Theta. \quad (41)$$

$$\text{Mivel } \overline{\sin^2 \phi} = \frac{\int_0^{2\pi} \sin^2 \phi \cdot d\phi}{\int_0^{2\pi} d\phi} = \frac{1}{2} \text{ ezért a } \Theta \text{ térszögben elhelyezkedő mozdulatlan}$$

festékek fluoreszcencia anizotrópiája:

$$r(\Theta) = \frac{\overline{I_{\parallel}} - \overline{I_{\perp}}}{\overline{I_{\parallel}} + 2\overline{I_{\perp}}}, \quad (42)$$

$$r(\Theta) = \frac{3\cos^2 \Theta - 1}{2}. \quad (43)$$

Mennyi a valószínűség sűrűsége, annak hogy megjelenik z-tengellyel Θ szöget bezáró gerjesztett dipól:

$$p(\Theta) = \sin \Theta \cdot \cos^2 \Theta, \quad (44)$$

ahol $\sin \Theta$ a megfelelő térszög nagyságát jellemző faktor, ezáltal az ott elhelyezkedő dipólok száma $\sin \Theta$ -val egyenesen arányos. $\cos^2 \Theta$ azt adja meg, hogy milyen valószínűséggel gerjeszti a polarizált nyaláb a vele Θ szöget bezáró dipólt, vagyis a fotoszelekció jelenségét írja le. Átlagolással:

$$\overline{\cos^2 \Theta} = \frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} p(\Theta) \cdot \cos^2 \Theta \cdot d\Theta}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} p(\Theta) \cdot d\Theta} = \frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^4 \Theta \cdot \sin \Theta \cdot d\Theta}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2 \Theta \cdot \sin \Theta \cdot d\Theta} = \frac{3}{5} \quad (45)$$

A 45. egyenlet segítségével ki tudjuk számolni a 43. egyenletben meghatározott r átlagát.

$$\bar{r} = \frac{3\overline{\cos^2 \Theta} - 1}{2} = 0,4. \quad (46)$$

Abban az esetben, ha az abszorpció és emisszió dipól momentumok α szöget zárnak be egymással, akkor a 46. egyenlet a következőképpen módosul:

$$\bar{r} = 0,4 \left(\frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{2} \right). \quad (47)$$

Az volt a feltételünk, hogy a fluoroforok mozdulatlanok. Emiatt a 47. egyenletben megkapott átlagos anizotrópia közvetlenül a gerjesztési utáni pillanatban (vagyis amikor még nem volt idő elmozdulásra) mért anizotrópiával egyezik meg.

$$r_0 = \bar{r} = 0,4 \left(\frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{2} \right). \quad (48)$$

A molekulák mozgása miatt az anizotrópia csökkenni fog, méghozzá az esetek egy részében a következő exponenciális lecsengés írja le a változását:

$$r(t) = r_0 e^{-\left(\frac{t}{\rho}\right)}, \quad (49)$$

ahol ρ a rotációs korrelációs idő vagy más néven a Debye féle rotációs relaxációs élettartam.

Milyen összefüggés van a rotációs korrelációs idő és egyéb makroszkopikus jellemzők közt?

$$\rho = \frac{\eta V_{\text{eff}}}{kT}, \quad (50)$$

ahol η a közeg viszkozitása, k a Boltzmann-állandó, T az abszolút hőmérséklet V_{eff} az effektív térfogat amit az esetleges oldószerburok és a molekuláris környezet miatt figyelembe kell venni.

G faktor

Minden műszernél fellépnek olyan jelenségek, amik miatt a különböző polarizációs állapotú fényt más hatásokkal kezeli a rendszer. Például az általunk monokromátorként alkalmazott reflexiós rácsoknak más a reflexiójuk a különböző polarizációs állapotú nyalábokra. I_{\parallel} és I_{\perp} mérésekor ezt a hatást is figyelembe kell venni.

$$I_{VV} = E_V I_{\parallel}, \quad (51)$$

$$I_{VH} = E_H I_{\perp}, \quad (52)$$

ahol I_{VV} a mért intenzitást jelöli függőleges gerjesztés és megfigyelés esetében, E_V a műszer emisszió oldali függőleges irányú érzékenysége I_{VH} pedig a mért intenzitás függőleges gerjesztés és vízszintes megfigyelés esetében, E_H a műszer vízszintes érzékenysége az emisszió oldalán.

Az 37. egyenletbe behelyettesítve az utóbbi két egyenletet a következő adódik:

$$r = \frac{\frac{I_{VV}}{E_V} - \frac{I_{VH}}{E_H}}{\frac{I_{VV}}{E_V} + 2\frac{I_{VH}}{E_H}} = \frac{I_{VV} - \frac{E_V}{E_H} I_{VH}}{I_{VV} + 2\frac{E_V}{E_H} I_{VH}} = \frac{I_{VV} - G \cdot I_{VH}}{I_{VV} + 2 \cdot G \cdot I_{VH}}. \quad (53)$$

Láthatóan G faktor definíciója a következő:

$$G \equiv \frac{E_V}{E_H}. \quad (54)$$

Hogyan lehet a G faktor értékét megmérni?

Maradjunk a gerjesztő nyalábra merőleges megfigyelésnél, de alkalmazzunk vízszintesen polarizált gerjesztést! Ebben az esetben vízszintesen és függőlegesen polarizált nyalábok szimmetrikusan helyezkednek el, ezért elméletileg azonos intenzitás hagyja el mindkét polarizációs irányban a mintát. A megfigyelt I_{HV} és I_{HH} intenzitások különbözősége a műszer polarizációs irányok szerinti érzékenység változásának a következménye.

$I_{HV} = E_V I'$ és $I_{HH} = E_H I'$. Vagyis azt kapjuk, hogy:

$$G \equiv \frac{E_V}{E_H} = \frac{I_{HV}}{I_{HH}}. \quad (55)$$

A G faktor az emissziós hullámhossztól függő a műszerre jellemző állandó, amely két darab pontos intenzitásmérésből meghatározható és a további vizsgálatoknál alkalmazható.

A 53. egyenlet már definiálta számunkra, hogyan kell az anizotrópia időfüggését megmérni:

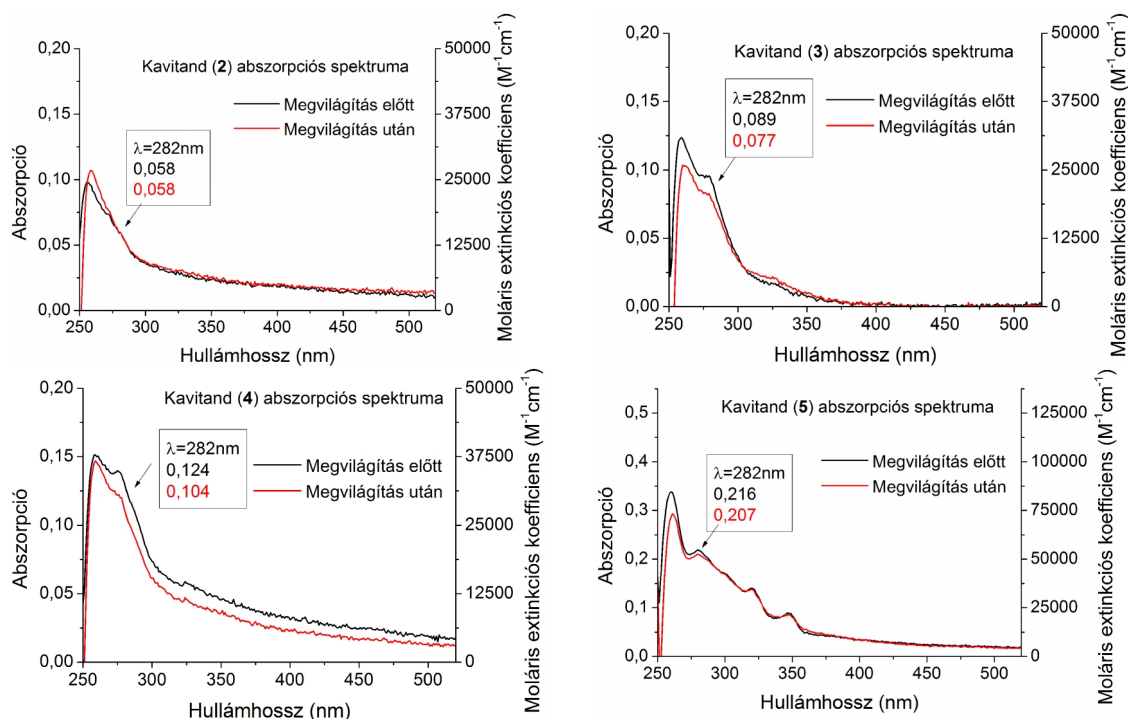
$$r(t) = \frac{I_{VV}(t) - G \cdot I_{VH}(t)}{I_{VV}(t) + 2 \cdot G \cdot I_{VH}(t)} \quad (56)$$

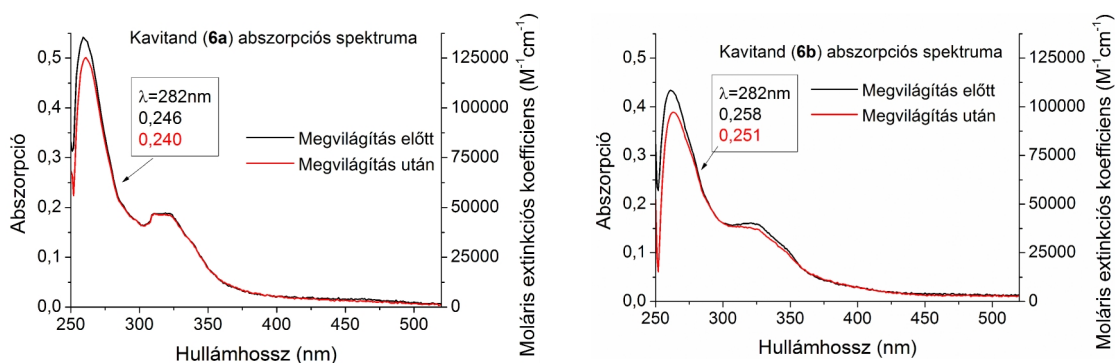
Függőlegesen polarizált gerjesztéssel és vízszintes és függőleges detektor oldali polarizátorokkal kell az intenzitás lecsengését rögzíteni, például TCSPC módszerével. Ezután az 56. egyenlettel meghatározott műveletet tetszőleges időpillanatban vett intenzitásokkal elvégezve megkapjuk az anizotrópia értékét az adott időpillanatban.

5.3. Eredmények

5.3.1. Abszorpció

Első lépésként a vizsgálandó kavitandok abszorpciós spektrumát rögzítettük a közeli UV és a látható rövid hullámhosszú tartományában. Egy órás megvilágítás után az abszorpciómérést megismételtük. Az oldatok koncentrációja minden esetben $10 \mu\text{M}$ volt. Az eredményül kapott spektrumokat a 12. ábra mutatja.





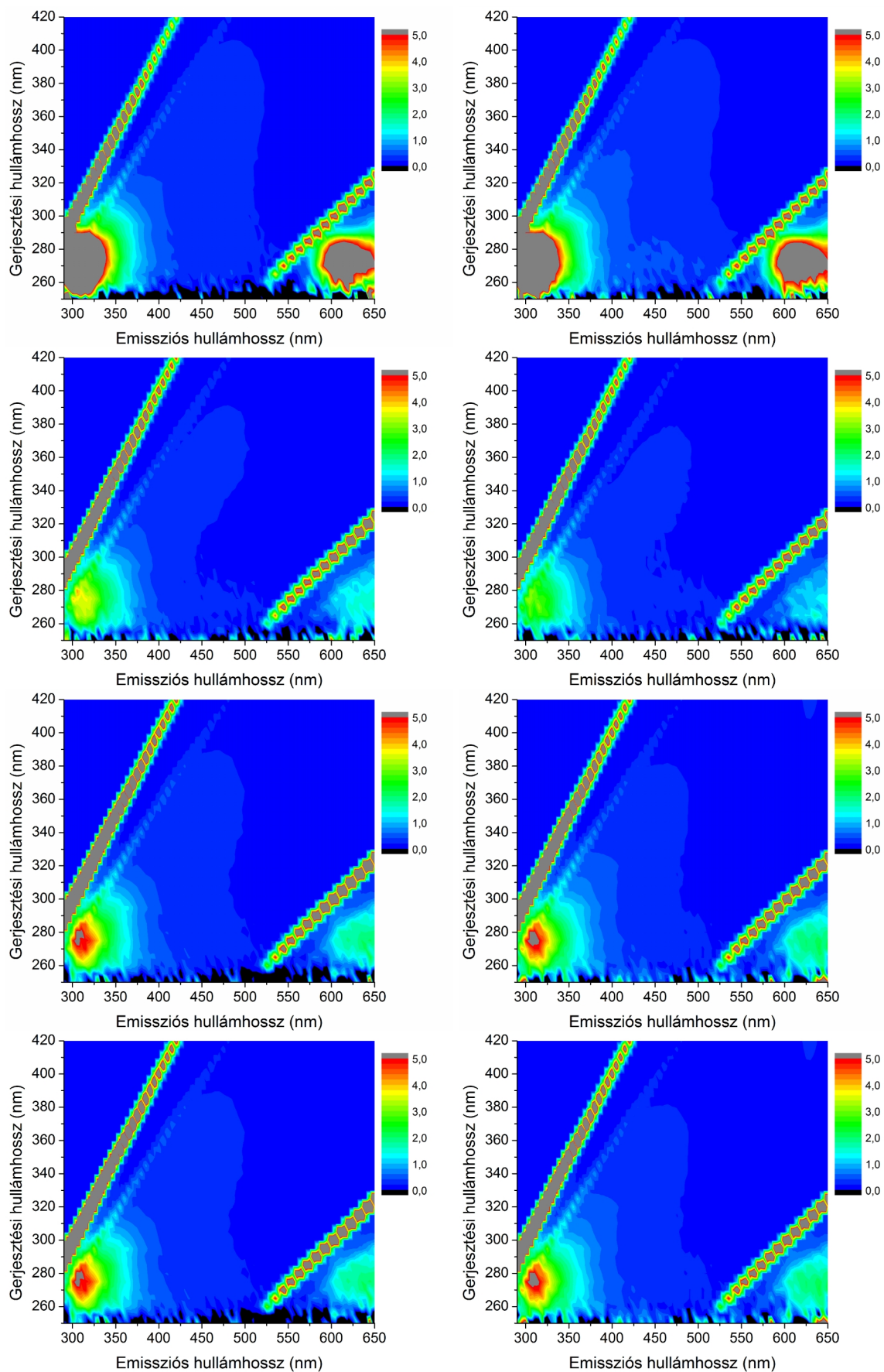
12. ábra. A kavitandok abszorpciós spektruma megvilágítás előtt (fekete) és megvilágítás után

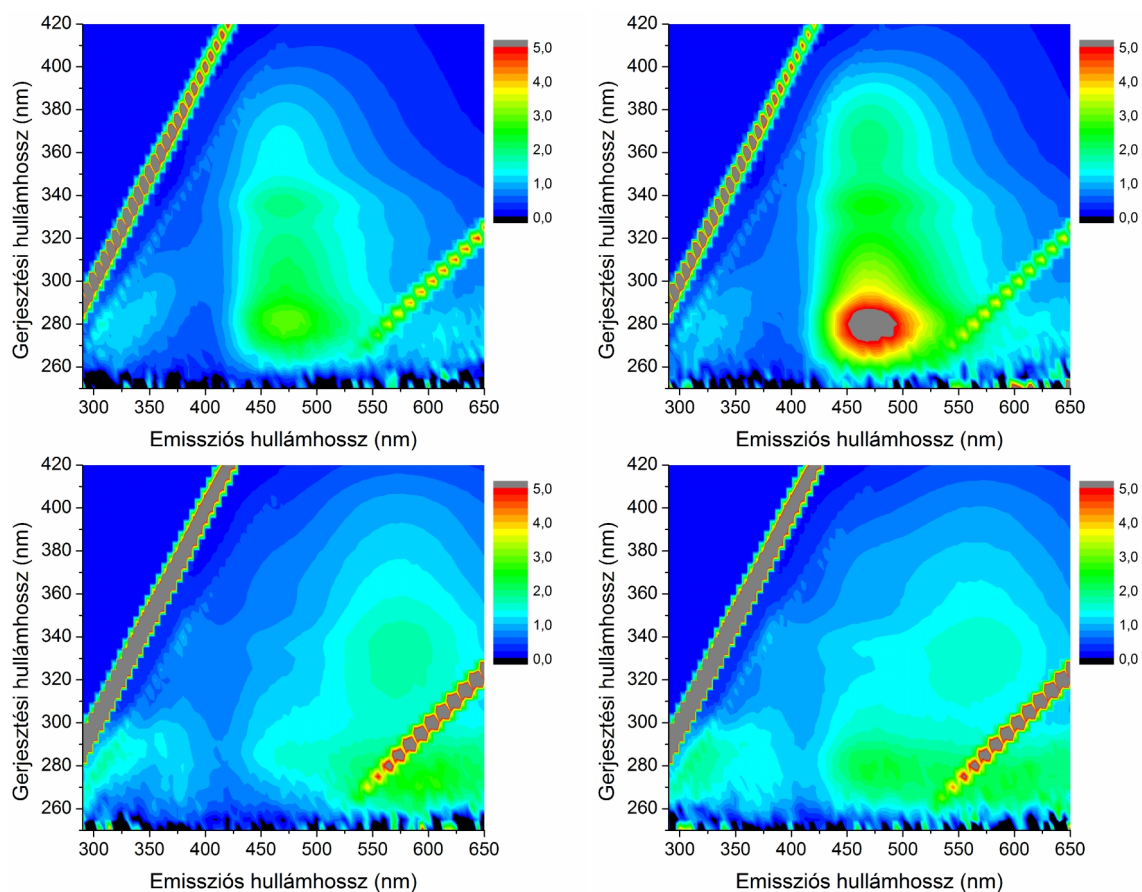
A kontroll állapotban rögzített spektrumokat a fekete görbe jelzi, míg a megvilágítás után mért abszorpciót pirossal jelöltem. Láthatóan, a spektrumok alakja alapvetően változatlan maradt az 1 órás megvilágítás hatására. 282 nm-nél a kavitand (2), (3) és (4) moláris extinkciós koefficiense kisebb mint $36.000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, kavitand (4), (5a) és (5b) esetében nagyjából $57.000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ körüli értékeket mértünk. A változatlan spektrumalak ellenére nagyjából 10%-os csökkenést tapasztaltunk a kavitand (2), (3), (4) és (5) esetében 282 nm környékén, amit az kavitandok fény hatására bekövetkező bomlásának tulajdonítunk. A kavitand (5a) és (5b) esetében 270 nm felett nincs észrevehető különbség a megvilágítás előtt és után felvett abszorpciós spektrumokban. Ez azt jelenti, hogy a megvilágítás hatására létrejövő változás az emisszióban nem magyarázható a kavitandok abszorpcióváltozásával.

5.3.2. Fluoreszcencia intenzitás

Gerjesztési-emissziós mátrixok

A gerjesztési-emissziós mátrixokat megvilágítás előtt és közvetlenül megvilágítás után is rögzítettem (13. ábra). A kavitand (2), (3) és (4) úgy reagál a megvilágítás hatására, ahogy vártuk (első, második és harmadik sor a 13. ábrán). Csak jelentéktelen változások figyelhetők meg az emissziós struktúrában, ugyanakkor a bevilágítás hatására minimális intenzitáscsökkenés látható valószínűleg az abszorpciónál említett lebomlás és a fluoreszcencia kifakulásának [51] együttes eredményeként. A kavitand (5) esetében (negyedik sor a 13. ábrán) 280 nm körüli gerjesztési hullámhossznál új struktúra jelent meg, amelynek a csúcshintenzitása 375 nm-es emissziós hullámhossznál található. A mátrix többi része változatlan maradt.





13. ábra. Az első oszlopban a megvilágítás előtt a második oszlopban az 1 óráس megvilágítás után rögzített gerjesztési-emissziós mátrixai a vizsgált kavitandoknak. Az első sorban kavitand **(2)**, a másodikban kavitand **(3)**, a harmadikban kavitand **(4)**, a negyedikben kavitand **(5)**, az ötödikben kavitand **(6a)** és az utolsóban a kavitand **(6b)** gerjesztési mátrixai láthatóak.

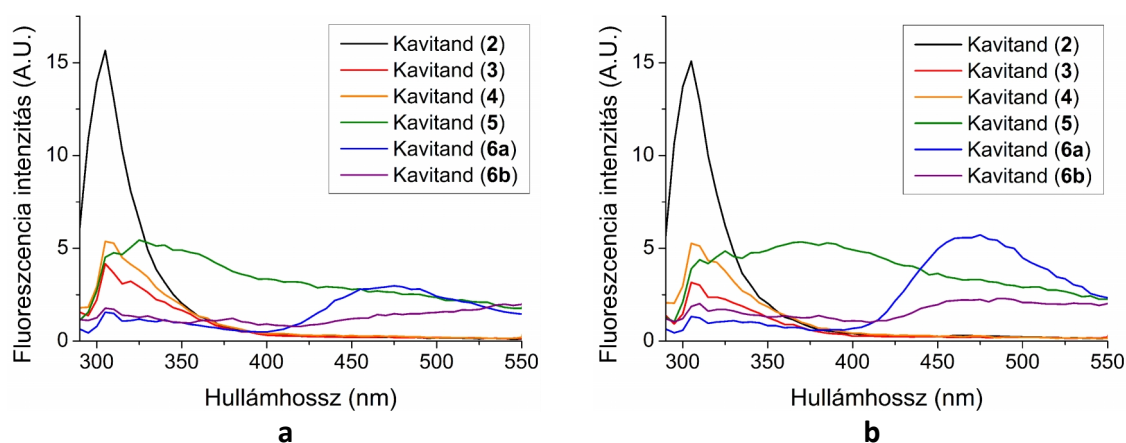
A kavitand **(6a)** viselkedése (ötödik sor a 13. ábrán) teljesen eltér a korábbiaktól. Kontroll állapotban egy széles és gerjesztési hullámhossztól független emissziós sávval rendelkezik, amelynek a maximuma 460 nm körül található. Az emissziós sáv alakja nem változik, az intenzitása viszont nagyjából a kétszeresére növekszik a megvilágítás hatására. Ahhoz, hogy leírjuk a kavitand **(6b)** viselkedését (utolsó sor a 13. ábrán), az emissziójában két független struktúrát kell elkülönítenünk. Az első csúcs 570 nm-es emisszióval jellemezhető, ami 330 nm-es gerjesztés hatására jön létre. A második struktúra kis intenzitású és 460 nm-nél helyezkedik el függetlenül a gerjesztési hullámhossztól, vagyis ugyanott, mint a kavitand **(6a)**-nál. A megvilágítás hatására a második struktúra erősödése jól látszik az utolsó sor jobb oldalán. Ugyanakkor a csúcs 570 nm-nél veszít az intenzitásából.

A kavitand **(2)**, **(3)** és **(4)** emissziója változatlan marad a megvilágítás hatására, ugyanez a kavitand **(5)**, **(6a)** és **(6b)**-re nem mondható el. A kavitandok szerkezetét összevetve az eredményekkel a következők mondhatóak el:

- A kavitand **(2)**, **(3)** és **(4)** esetében az abszorpció és a fénykibocsátás is a kavitand vázában elhelyezkedő 1,3-di-alkoxy benzol gyűrűhöz köthető.
- Kavitand **(6a)** és **(6b)** abszorpciójában és emissziójában a kavitand karjaiban elhelyezkedő csoportok (triazol és piridazin gyűrűk) szerepe meghatározó.
- Kavitand **(5)** esetében a vázban és a karokban megtalálható aromás gyűrűk egyaránt fontosak a optikai tulajdonságok kialakításában. Ez megmagyarázza a kavitand **(5)** kettős viselkedését, vagyis azt, hogy 375 nm-nél új csúcs jelenik meg, viszont a gerjesztési-emissziós mátrix többi része változatlan marad.

Emissziós spektrum

Azért, hogy az előző bekezdésben tárgyalt változások jobban áttekinthetőek legyenek, az emissziós spektrumokat is rögzítettem 280 nm-es gerjesztésnél (14. ábra). Az eredmények jó egyezést mutatnak azokkal a következtetésekkel, amelyeket a gerjesztési-emissziós mátrixokból vontuk le. Nincs észrevehető változás a kavitand **(2)**, **(3)** és **(4)** emissziójában. A kavitand **(5)** fluoreszcencia emissziója határozott növekedést mutat 375 nm-nél, míg a spektrum többi része lényegi változásokat nem mutat. Az is megerősítést nyert, hogy a kavitand **(6a)** 465 nm-nél elhelyezkedő sávja jelentősen megerősödik, a kavitand **(6b)**-nél pedig enyhe emelkedés tapasztalható a megvilágítás hatására.

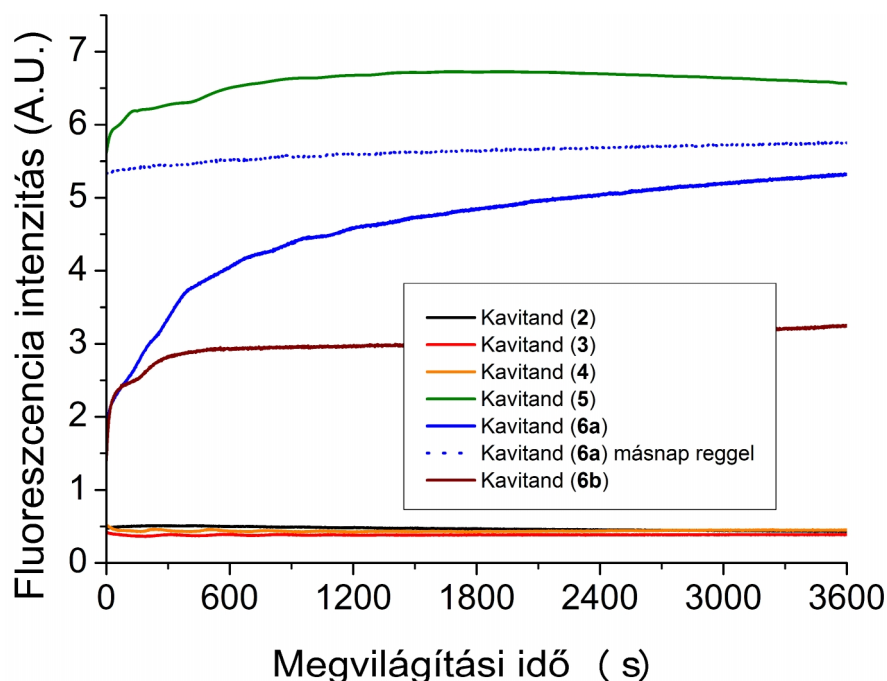


14. ábra. A vizsgált kavitandok fluoreszcencia emissziója megvilágítás előtt (a) és megvilágítás után (b) $\lambda_{\text{GERJ}}=280$ nm

Összefoglalva: az abszorpció és a fluoreszcencia emisszió alapján két jól elkülönülő csoportba rendezhetők a mérésorozatban részt vevő kavitandok. A kavitand (2), (3) és (4) abszorpciója 282 nm-nél alacsonyabb, mint $36.000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ és nem tapasztalható a fluoreszcencia intenzitásának növekedése a megvilágítás hatására. Ezeknek az anyagoknak az abszorpciója és az emissziója is a kavitand vázában található 1,3-di-alkoxy benzol gyűrűkben lejátszódó folyamatokhoz köthető. Kavitand (5), (6a) és (6b) abszorpciója és emissziója teljesen eltér a korábbiaktól. Az abszorpciójuk 282 nm-nél nagyjából $57.000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ és a megvilágítás 282 nm-es fénnel fluoreszcencia intenzitásának növekedését okozza. Amíg kavitand (5) és (6b) csak fluoreszcenciája csak kissé erősödik, kavitand (6a) esetében pontosan meghatározott az az emissziós sáv, ahol jelentősen növekszik a kibocsájtott foton intenzitás UV-fény megvilágítás hatására.

A fluoreszcencia intenzitás kinetikája

Azért, hogy a másodperces-perces időskálán vizsgáljuk a fluoreszcencia intenzitás változását a 282 nm-es megvilágítás alatt, a következő protokoll szerint jártunk el: folyamatos 282 nm-es megvilágítás közben, 465 nm-es emisszióál másodpercenként rögzítettük a fluoreszcencia intenzitását. A kísérlet után a kavitand (6a) éjszakára sötétben maradt és másnap reggel megismételtük a protokollt. Az eredményül kapott görbék a 15. ábrán láthatóak.

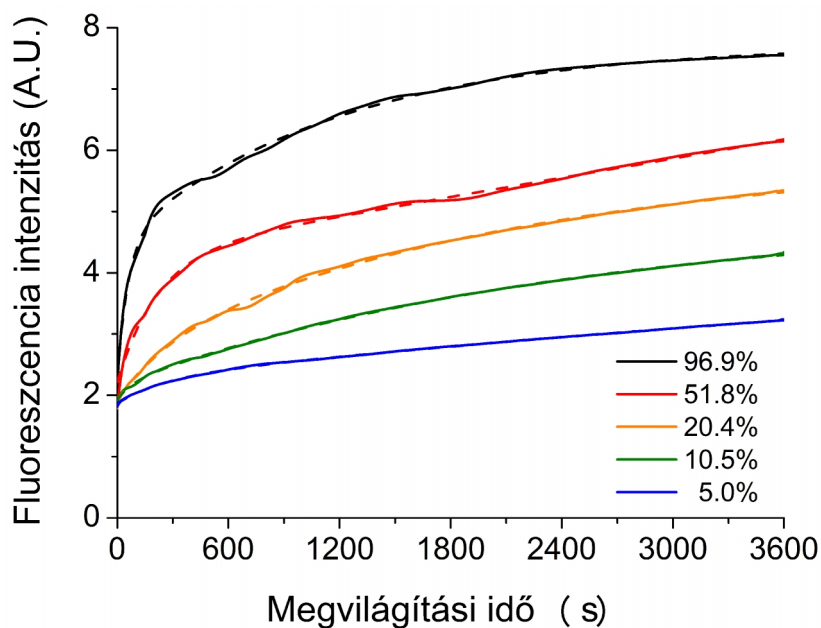


15. ábra. A vizsgált kavitandok fluoreszcencia intenzitása hosszú időskálán folyamatos 282 nm-es megvilágítás közben

Kavitand (**6a**) és (**6b**) fluoreszcenciája folyamatosan erősödik a megvilágítás alatt, ezzel szemben a kavitand (**2**), (**3**) és (**4**) fluoreszcenciája nagyjából 10% gyengülést szenved el. Ez utóbbi esetben a fluoreszcencia intenzitáscsökkenése összhangban van azzal, hogy hasonló mértékű csökkenést regisztráltunk ugyanezen anyagok abszorpciójában. A kavitand (**5**) esetében a kezdeti gyors intenzitásnövekedése lassan megfordul és a kezdeti érték közelébe tér vissza. A másnap reggel megismételt mérés azt mutatta, hogy a megnövekedett intenzitás változatlanul megmarad, nem látható jele annak, hogy a kontroll állapotba visszatérne annak hatására, hogy éjszakára sötétben hagyjuk. Mivel a kavitand (**6b**) mintánál kisebb intenzitásnövekedést tapasztaltunk, ezért (**6a**)-t választottuk a további vizsgálatokhoz, hogy az UV-fény által indukált fluoreszcencia erősödés mechanizmusát tisztázzuk.

A megvilágító intenzitás hatása

A 16. ábra a fluoreszcencia növekedést különböző gerjesztő fényintenzitásoknál mutatja. A görbék az emittált fény és a referencia detektoron mért beeső fényintenzitás arányát mutatják. Ennek megfelelően, és mert a kezdőállapotuk azonos, a görbék kezdőpontja ugyanott van. 465 nm-es hullámhossznál mértük az emissziót 282 nm-es gerjesztés esetében, úgy hogy a belépési rések változtatásával 5% és 96,9% között változtattuk a beeső fény intenzitását.



16. ábra. Kavitand (**6a**) fluoreszcenciája, hosszú időskálán, különböző megvilágító intenzitásokkal. A folytonos vonal a mért értéket mutatja a szaggatott görbe az 57. egyenlet alapján illesztett függvény.

Növekvő fényintenzitással monoton növekszik a fluoreszcencia erősödése. 5% gerjesztő intenzitásnál 40%-os növekedést rögzítettünk az 1 órás megvilágítás ideje alatt, ezzel szemben a 96,9%-os megvilágítás hatására három és félszeresére növekedett a fluoreszcencia intenzitása. Az egyértelmű összefüggés a megvilágító fényintenzitás és a változás erőssége közt bizonyítja, hogy a fluoreszcencia erősödését a megvilágítás okozza.

A fluoreszcencia erősödésének időbeli leírására a kísérleti eredmények által sugallt intuitív modellt alkalmaztuk (57. egyenlet). A modell a tapasztalt aszimptotikus viselkedésen és azon a kézenfekvő feltételezésen alapul, hogy az anyag különböző állapotai közti átmenetet exponenciális függvény írja le.

$$I = I_0 + I_1 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_1}} \right) + I_2 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_2}} \right). \quad (57)$$

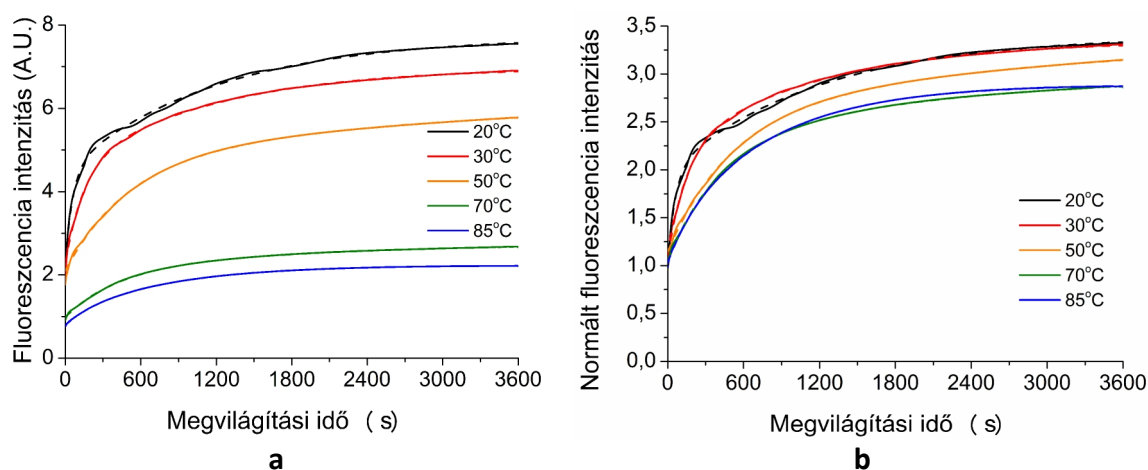
A 16. ábrán a szaggatott vonal mutatja az illesztés eredményét, a kapott paraméterek pedig a 2. táblázatban kerültek feltüntetésre.

Megvilágító fényintenzitás (%)	I_0	I_1	$\tau_1(s)$	I_2	$\tau_2(s)$
96,9	2,3	2,2	59	3,2	1184
51,8	2,2	2,1	217	2,5	2250
20,4	1,9	0,8	281	3,2	2199
10,5	1,9	0,3	83	2,7	2507
5,0	1,9	0,4	267	3,0	9794

2. táblázat. A különböző fényintenzitások esetében mért (16. ábra) kavitand (6a) fluoreszcencia intenzitás alapján illesztett görbék paraméterei

A kapott paraméterek analízise rámutat arra, hogy két exponenciális komponens alkalmazása szükséges. Láthatóan a modell jól illeszkedik a mért adatokhoz. A folyamat elején a gyors komponens a meghatározó, amit 60 és 280 s közti karakterisztikus idő jellemez. A második komponens karakterisztikus ideje (τ_2) egy nagyságrenddel nagyobb, mint a gyors komponens karakterisztikus ideje. Ahogy várható volt, I_0 értéke nagyjából állandó. Az erősebb megvilágítás I_1 értékének növekedését, vagyis a gyors komponens nagyobb hozzájárulását okozza. I_2 viszont nem változik a megvilágító intenzitással, helyette τ_2 csökkenése a kevésbé intenzív megvilágítás hatására azt jelzi, hogy a magasabb gerjesztő fotonszám gyorsabb változást okoz molekuláris szinten.

17. ábra a fluoreszcencia intenzitását mutatja folytonos megvilágítás alatt, változó hőmérsékleten tartott minták esetében. A hőmérséklet növelésével folyamatosan csökken a fluoreszcencia kezdeti intenzitása, a legmagasabb hőmérsékleten a fluoreszcencia kezdeti értéke mindössze a szobahőmérsékleten mért érték harmada. Ennek az oka, hogy a magasabb hőmérséklet növeli a gerjesztett állapotból alapállapotba történő, nem sugárzásos átmenettel megvalósuló visszatérés valószínűségét [1]. Azért, hogy eltüntessük a hőmérsékletfüggő kioltás hatását a kezdeti értékre normáltuk a mért görbéket (17.b ábra). Ezt úgy tettük meg, hogy a fluoreszcencia kezdeti intenzitását 1.0-nak választottuk és a változásokat ehhez viszonyítottuk. Az 1 órás megvilágítás hatására 85 °C-on a kezdeti érték két és félszeresére növekszik a fluoreszcencia intenzitása, szemben a 20 °C-on kapott 3,2-szeres értékre növekedéssel. Az illesztésre kapott paraméterek (3. táblázat) megerősítik a feltételezést, hogy a görbék alakja független a hőmérséklettől.

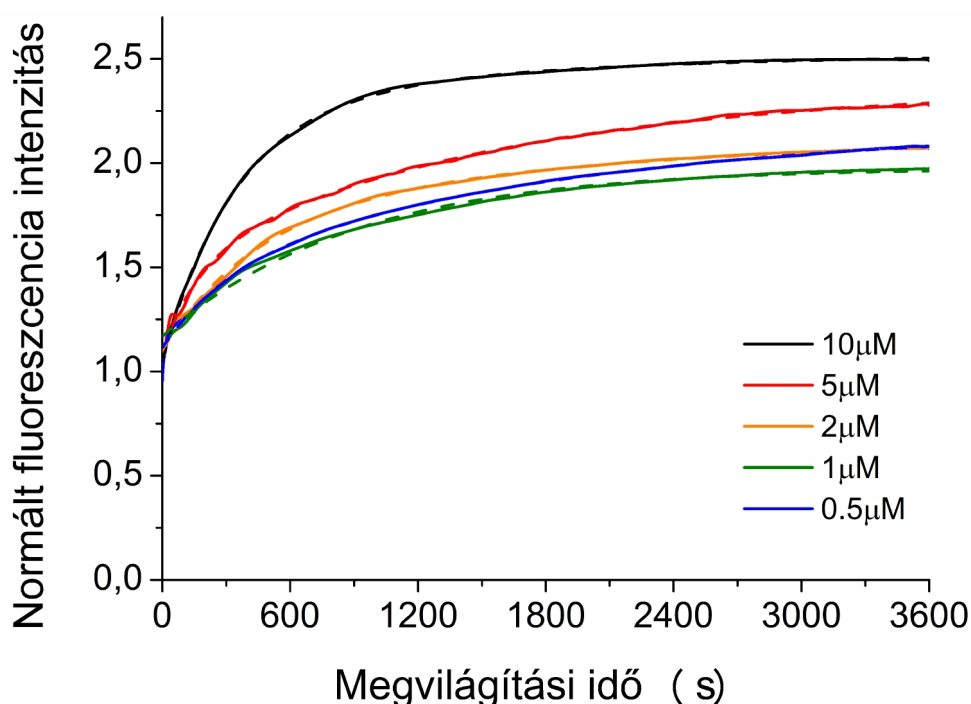


17. ábra. Kavítand (6a) hosszú időskálán és különböző hőmérsékleten mért fluoreszcenciája folyamatos megvilágítás közben (a) és a kezdeti értékre normált görbék (b)

Hőmérséklet (°C)	Abszolút					Normált				
	I_0	I_1	$\tau_1(s)$	I_2	$\tau_2(s)$	I_0	I_1	$\tau_1(s)$	I_2	$\tau_2(s)$
20	2,3	2,2	59	3,2	1184	1,0	1,0	59	1,4	1184
30	2,3	2,2	145	2,5	1138	1,1	1,1	145	1,2	1138
50	2,1	2,6	497	1,6	3082	1,1	1,4	497	0,9	3082
70	1	1,1	415	0,7	1980	1,1	1,2	415	0,8	1980
85	0,8	0,2	181	1,2	789	1,0	0,3	181	1,6	789

3. táblázat. a 17. ábrán bemutatott, különböző hőmérsékleten rögzített intenzitásgörbék illesztési paraméterei

Hasonló viselkedést tapasztaltunk különböző koncentrációjú oldatokat vizsgálva. Az összehasonlíthatóság érdekében a mért görbék kezdeti intenzitását 1-re normáltuk, majd a változásokat ehhez viszonyítottuk. Az illesztett görbék I_0 paramétere 1,0 körüli értékeket szolgáltat. Nem várható, hogy pontosan 1,0-át kapjunk, hiszen ez az illesztés szabad paramétere, ugyanakkor az, hogy a kapott értékek viszonylag közel helyezkednek el az elméleti értékhez az alkalmazott modell helyességére utal. A teljes intenzitás növekedése 0,9 és 1,5 közt változik a 0,5 μM és 10 μM közti koncentráció tartományban. A teljes növekedés arányától eltekintve a görbék alakja nem változik a különböző koncentrációjú mintáknál.



18. ábra. Különböző koncentrációjú kavitand (**6a**) oldatok normált fluoreszcenciája hosszú időskálán folyamatos megvilágítás közben

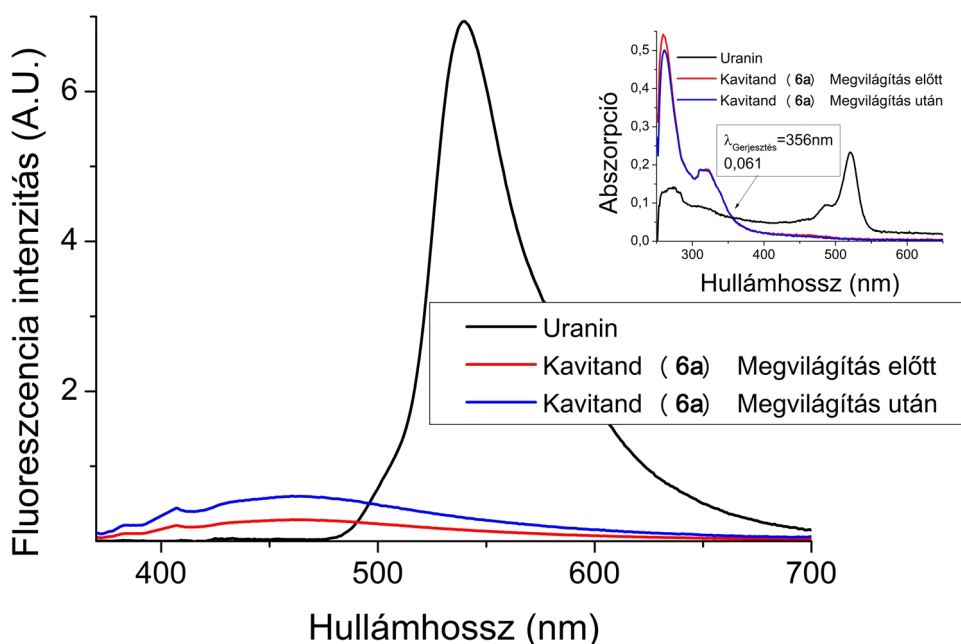
A 4. táblázatban bemutatott illesztési paraméterek megerősítik a görbék alapján tett megállapításainkat. Az alkalmazott modellből következően (57. egyenlet) az I_1 és I_2 összege határozza meg a teljes intenzitásnövekedést. A csökkenő kavitand (**6a**) koncentrációnak nincs észrevehető hatása a korrelációs élettartamokra, de enyhe csökkenést okoz az az I_1 és I_2 összegében. A fluoreszcencia változás kinetikájának hőmérséklet és koncentráció függetlensége kizárja asszociációs és disszociációs hatásokat, ezért ezek nem vehetnek részt a fluoreszcencia erősödését kiváltó mechanizmusban.

Koncentráció (μM)	Normált				
	I_0	I_1	$\tau_1 (s)$	I_2	$\tau_2 (s)$
10	1,1	1,2	344	0,3	1470
5	1,1	0,4	172	0,9	1495
2	1,1	0,7	445	0,4	2259
1	1,1	0,2	166	0,7	1160
0.5	1,1	0,3	309	0,7	1830

4. táblázat. Különböző koncentrációjú oldatokban a normált intenzitásokra kapott illesztési paraméterek

5.3.3. Kvantumhatásfok

A relatív kvantumhatásfok mérését, a korábban leírtaknak [52] megfelelően hajtottuk végre. Célunk volt, hogy a referencia és a kavitand (**6a**) fluoreszcencia spektruma egyszerűen összehasonlítható legyen. Hogy az oldatok törésmutatója megegyezzen a referenciának választott uranint is DMSO-ban oldottuk fel. Az gerjesztési hullámhosszt a 19. ábra bal sarkában látható, abszorpciós spektrumok alapján választottuk. 356 nm-nél valamennyi oldat abszorpciója megegyezik ezért ezt a hullámhosszt rögzítettük a gerjesztésre az emissziós spektrumok felvételéhez. A 19. ábrán látható az uranin és a kavitand (**6a**) emissziós spektruma 1 órás megvilágítás előtt és után. A számolt kvantumhatásfokokat az 5. táblázat tartalmazza. 10,8% és 22,7% adódott a kavitand (**6a**) kvantumhatásfokára megvilágítás előtt és az 1 órás megvilágítás után. Ezek az értékek jó egyezést mutatnak korábban publikált kvantumhatásfok értékekkel 19%-24% [53] és 34% [54] amelyeket különböző kavitandokon mértek.



19. ábra. Uranin és a különböző állapotban lévő kavitand (**6a**) abszorpciós spektrumai (kis ábra a bal felső sarokban), valamint ugyanezen anyagok 356 nm-es gerjesztés hatására létrejövő emissziós spektrumai

Minta	Kvantumhatásfok
Uranin	92% [27]
Sötét kavitand (6a)	10,8%
Megvilágított kavitand (6a)	22,7%

5. táblázat. Uranin és a kavitand (**6a**) megvilágítás előtt és megvilágítás után mért kvantumhatásfokának összehasonlítása

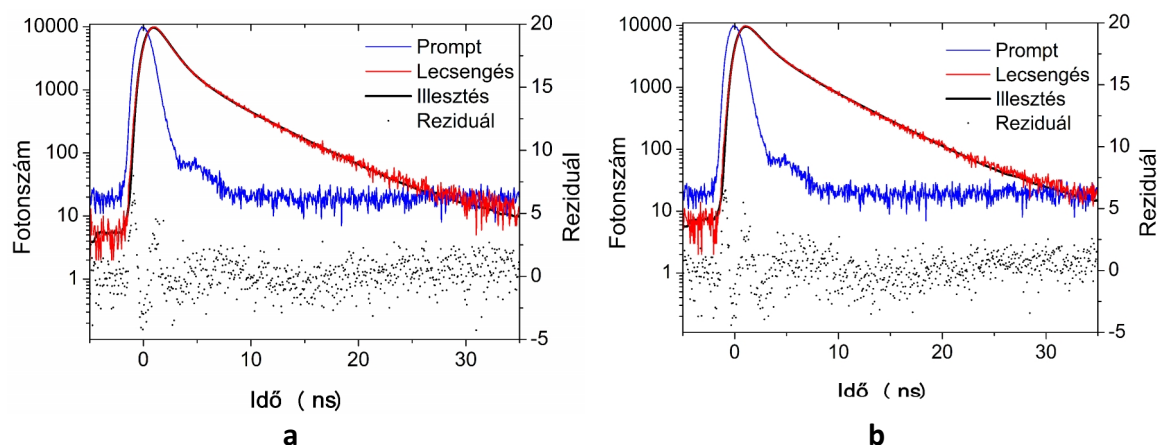
5.3.4. Fluoreszcencia élettartam

TCSPC módszerrel rögzítettük nanoszekundumos időskálán a kavitand (**6a**) intenzitásának lecsengését megvilágítás előtt és után azért, hogy meghatározzuk a fluoreszcencia élettartamát (20. ábra). Az élettartam komponensek meghatározása legkisebb négyzetek módszerére épülő illesztéssel történt, az 58. egyenlettel meghatározott két exponenciális lecsengést feltételezve.

$$I = A_1 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_2}} \quad (58)$$

Az átlagos élettartamot a következő egyenlettel számoltam:

$$\bar{\tau} = \frac{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2}{A_1 + A_2} \quad (59)$$



20. ábra. A sötét (a) és a megvilágított (b) kavitand (**6a**) fluoreszcencia lecsengése, az illesztett görbe és a reziduum (a mért és az illesztéssel kapott számított értékek súlyozott különbsége)

Szintén a 20. ábrán került feltüntetésre az illesztett görbe és a reziduum is. A gerjesztés körüli időtartománytól eltekintve nincs a reziduum értékeiben tendenciózus eltérés nullától. Ez és a redukált chi-négyzet értékei – amelyekre csak kicsivel 1,0 feletti értékeket kaptunk – azt jelentik, hogy az illesztett és a mért értékek nagyon jól egyeznek egymással [55].

Minta	Első tag		Második tag		Átlagos élettartam (ns)
	A_1	τ_1 (ns)	A_2	τ_2 (ns)	
Sötét	62,3	1,3	37,7	5,4	2,8
Megvilágított	44,1	1,5	55,9	5,3	3,6

6. táblázat. A kavitand (**6a**) fluoreszcencia élettartam paramétereinek összehasonlítása a különböző állapotokban

A 6. táblázat foglalja össze az illesztés eredményeként kapott paramétereket. A komponensek élettartama a különböző mintákban megegyezik, viszont változik a hozzájárulásuk a teljes intenzitáshoz. Az 1 órás megvilágítás hatására a hosszabb élettartamú komponens válik hangsúlyosabbá. Az, hogy az élettartam párok megegyeznek a minta két állapotában, azt sugallja, hogy a komponensekhez emittáló centrumok rendelhetők [56].

A vízben oldott triptofán esetében a különböző konformáció változatok miatt a fluoreszcencia lecsengését több-exponenciális görbe írja le. A jelenség oka, hogy különböző rotációs konformációs izomereknek (rotamereknek) más a fluoreszcencia élettartama és ezek a rotamerek egyidejűleg vannak jelen az oldatban [44]. A különböző rotamerekben az amino- és karboxil- csoportok indol gyűrűhöz képesti relatív helyzete megváltozik és ennek hatása van a fluoreszcencia molekulán belüli kioltásának hatékonyságára [57] [58] [45].

Feltételeztem, hogy hasonló mechanizmusnak köszönhető a kavitand (**6a**) esetében tapasztalt fluoreszcencia intenzitásnövekedése. Az élettartam paraméterekből látszik, hogy a megvilágítás hatására a minta átlagos élettartama 3,6 ns-ra növekszik a kontroll állapotban mért 2,8 ns-os értékről. Ez egybeesik azzal, hogy közben a fluoreszcencia intenzitásának növekedését tapasztaltuk. Ha a dinamikus kioltás kevésbé hatékonyá válik akkor ezt egyidejűleg megerősödő fluoreszcencia és a megnövekedett élettartam is kíséri [1] [16]. A dinamikus kioltás nem változtatja meg a spektrum alakját, vagyis a dinamikus kioltás miatti intenzitáscsökkenés hullámhossz független. Ez szintén megerősíti a feltételezést, hogy a dinamikus kioltás szerepet játszik a tapasztalt fluoreszcencia erősödésében, hiszen a gerjesztési-emissziós mátrixok vizsgálatából kiderült, hogy az UV-fénnyel megvilágításnak nem volt hatása a spektrum alakjára. További értékes információt a fluoreszcencia lecsengés vizsgálatából nyertünk. Kiderült, hogy a két exponenciális modell alapvetően ugyanazokkal az élettartam értékekkel kitűnően leírja a fluoreszcencia lecsengését a sötét és a megvilágított minta esetében is. A két exponenciális tag két emittáló centrum jelenlétét valószínűsíti a kavitand (**6a**) sötét és megvilágított állapotának megfelelően. A relatív preexponenciális paraméterek változása mutatja az állapotok közti átalakulást. A jelentős növekedés az átlagos élettartamban annak következménye, hogy változik az állapotok hozzájárulása a teljes intenzitáshoz.

5.3.5. Anizotrópia lecsengés

TCSPC módszerrel határoztuk meg a kavitand (**6a**) fluoreszcencia anizotrópia lecsengés görbét néhány nanoszekundumos skálán megvilágítás előtt és után. A gerjesztési hullámhossz 321 nm volt, és a kibocsátott fotonokat 465 nm-en gyűjtöttük be. Összhangban a 49. egyenlettel, a következő egy exponenciális modell illesztésével határoztuk meg az anizotrópia lecsengését jellemző paramétereket.

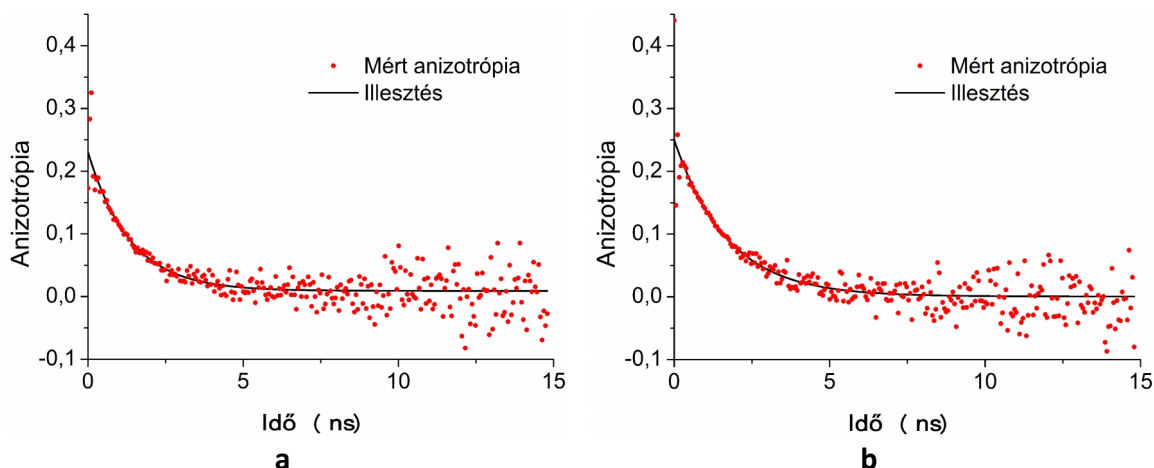
$$r(t) = r_{\infty} + (r_0 - r_{\infty}) \cdot e^{-\frac{t}{\rho}}, \quad (60)$$

ahol ρ a rotációs korrelációs idő r_0 és r_{∞} a kezdeti és a végtelen sokára kialakuló anizotrópia.

$$\rho = \frac{\eta V_P C}{kT} f, \quad (61)$$

ahol η a közeg viszkozitása, k a Boltzmann-állandó, T az abszolút hőmérséklet, V_P az a fluorofoor térfogata az oldószerburokkal együtt. A C faktoral vesszük figyelembe a molekuláris környezet hatását, az f pedig a fluorofoor alakjára jellemző tényező.

A 21. ábrán mutatom meg a mért lecsengéseket és a egy exponenciális modell alapján illesztett görbéket. Láthatóan, az alkalmazott modell nagyon jól írja le a mért anizotrópiát.



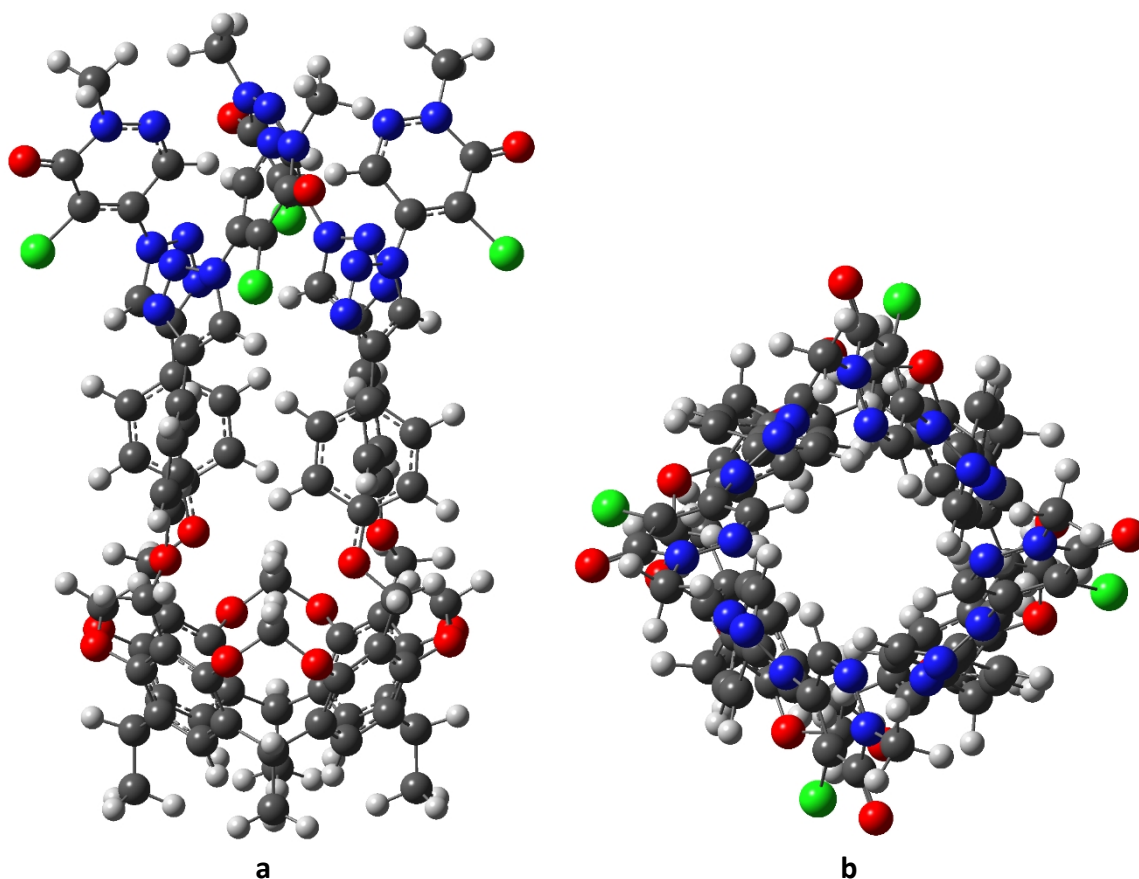
21. ábra. Kavitand (**6a**) fluoreszcencia anizotrópia lecsengése megvilágítás előtt (a) és megvilágítás után (b) ($\lambda_{\text{GERJ}} = 321 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{EM}} = 465 \text{ nm}$)

A 7. táblázat tartalmazza az illesztési paraméterek értékeit. r_{∞} értéke mindkét minta esetében nullához közeli értéket vesz fel, vagyis a 49. egyenlettel meghatározott modell is jó illesztést eredményezne, nagyjából ugyanezen értékekkel. Nemrég számoltak be [59] arról, hogy hasonló méretű kavitandon 1,64 ns-os rotációs korrelációs időt mértek. Összhangban a 61. egyenlettel, a rotációs korrelációs idő megnövekedése konformáció változással magyarázható, vagyis a kavitand (**6a**) térfogata és/vagy az alakja változik [60].

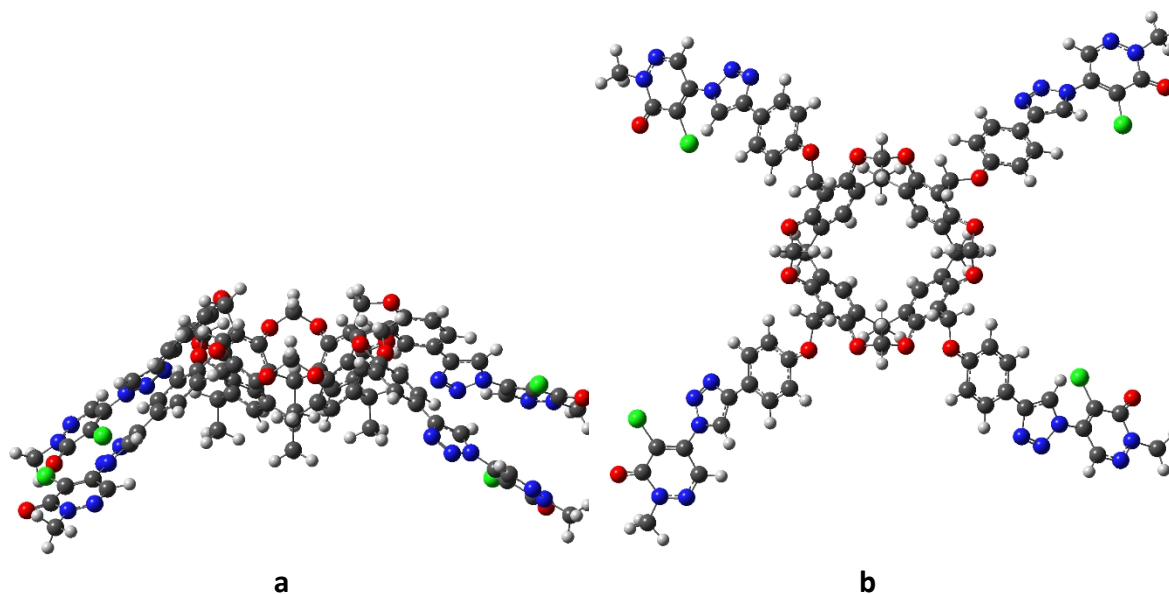
Minta	r_0	r_∞	ρ (ns)
Sötét	0,23	0,009	1,35
Megvilágított	0,25	0,0005	1,70

7. táblázat. Anizotrópia lecsengés paramétereinek összehasonlítása a kavitand (**6a**) különböző állapotaiban

A már korábban publikáltakkal [61] teljes összhangban, a kavitand (**6a**)-n Kégl Tímea által elvégzett NMR mérés a molekula enyhén helikális, nagymértékű, közel C₄-es szimmetriáját mutatta ki (22. ábra). A szintén Kégl Tímea által elvégzett molekula-dinamikai szimuláció felfedte azt, hogy a kavitand (**6a**)-nak létezik nagyobb energiájú stabil vagy kvázistabil konformációs változata, amelynél a karok körhintaszerűen kifordulhatnak, a molekula méretének növekedését eredményezve (23. ábra).



22. ábra. Optimalizált struktúrája a kavitand (**6a**) alapállapotának oldalnézetből (a) és felülről (b)



23. ábra. Optimalizált struktúrája a kavitand (**6a**) legnagyobb energiájú állapotának oldalnézetből (a) és felülről (b)

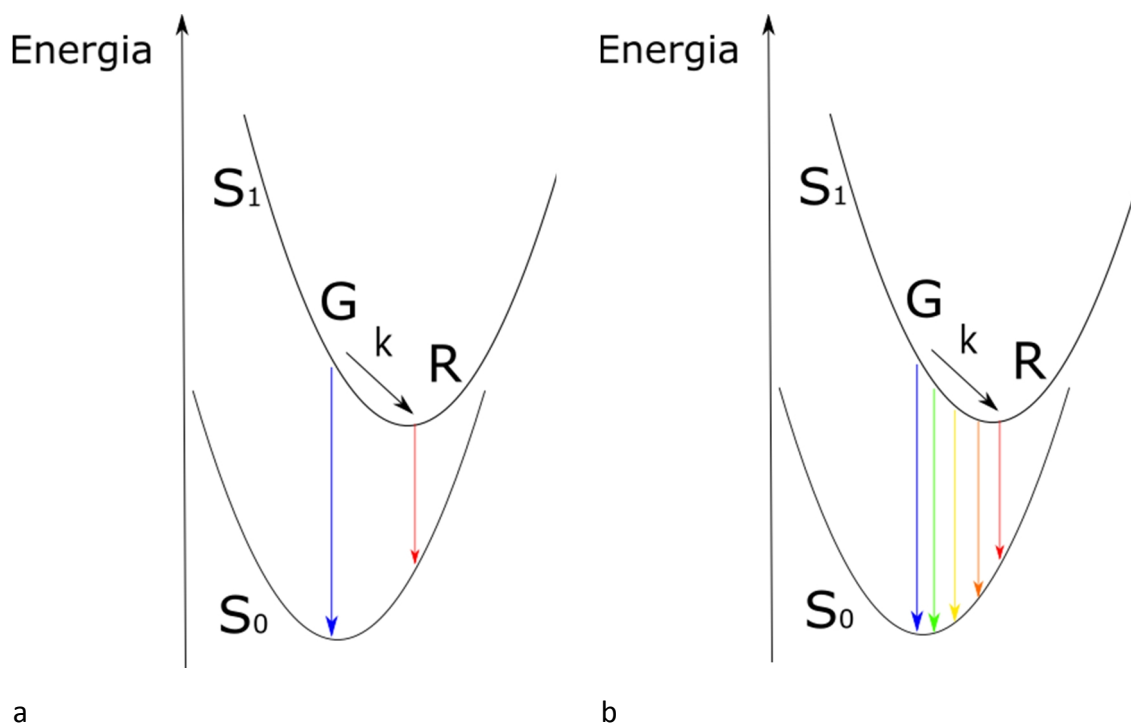
A konformációs állapot szerint „zárt” és „nyitott” állapotban lehet a kavitand (**6a**). Megvilágítás előtt a molekulák többsége a „zárt” állapotban van. A 282 nm-es foton 0,71 aJ energiával rendelkezik, ez meghaladja a 0,31 aJ energiát, ami a konformációs változáshoz szükséges.

A kavitand (**6a**)-ban megfigyelt fluoreszcencia erősödése ezen eredmények alapján nagyon jól magyarázható. Kavitand (**6a**)-nak legalább kétféle rotációs konformációs izomerje létezik. A sötét állapotában a molekulán belüli kioltás erősebb. Megvilágítás hatására a molekulák egy része a „nyitott” állapotba kerül, ahol a molekulán belüli kioltó folyamatok kevésbé hatékonyak, ezért intenzívebb fluoreszcenciát szolgáltat.

6. Szilícium-karbid nanokristályok lumineszcenciájának elemzése időemissziós mátrixok segítségével

6.1. Előzmények

A szilícium-karbid (SiC) nagy sáv szélességű indirekt félvezető [62] változatos felhasználási lehetőségekkel. Alkalmazzák nagyenergiájú elektronikai eszközökben [63], spintronikában (spin transzport elektronika) [64] és kvantum informatikában [65,66] is. A szilícium-karbid nanokristály (SiC NC) népszerű festékanyag biológiai kutatásokban, olyan előnyös tulajdonságainak köszönhetően mint a biokompatibilitás [67,68], hemokompatibilitás [69,70], stabil lumineszcencia és a kitűnő oldhatósága poláros oldószerben [71]. További előnyös tulajdonsága a szilícium-karbid nanokristálynak, hogy a kémiai módszerekkel módosítható felületi csoportok jelenléte lehetővé teszi az irányított kötődést különböző molekulákhoz [72], valamint a mérettel változtatható lumineszcencia tulajdonságok akár a közeli infravörösben, vagyis a biológiai ablakban való gerjeszthetőséget is lehetővé teszik. Habár a szilícium-karbid nanokristályok alkalmazhatóságát már bizonyították biológiai környezetben [68,73], sőt terápiás céllal [74] is, a struktúra és a kibocsájtott lumineszcencia kapcsolata ennek ellenére még nem teljesen tisztázott. Nem meglepő és kísérletileg is igazolt, hogy a fluorofor környezete és a molekulák közti kölcsönhatás alapvetően befolyásolja a SiC NC lumineszcencia tulajdonságait [72,75–78]. Elméleti számításokkal alátámasztott kísérleti eredmények bizonyítják, hogy a felületi csoportok erősen befolyásolják a SiC NC-ok lumineszcenciáját [75,76,79]. Két alapvetően különböző modell alkalmazása figyelhető meg az irodalomban a SiC NC-ok lumineszcenciájának leírására: amikor félvezető tömbként tekintenek a nanokristályra [80] illetve vizes környezetben a SiC NC-t $\text{Si}_x\text{C}_y\text{O}_z(\text{H})$ képlettel leírható makromolekulaként jellemzik [75,76]. A viszonylag széles méretbeli szórás és a felületi csoportok jelenlétének bizonytalanságai megnehezítik a felületi funkciók csoportok és a lumineszcencia tulajdonságai közötti kapcsolat egyértelmű bizonyítását.

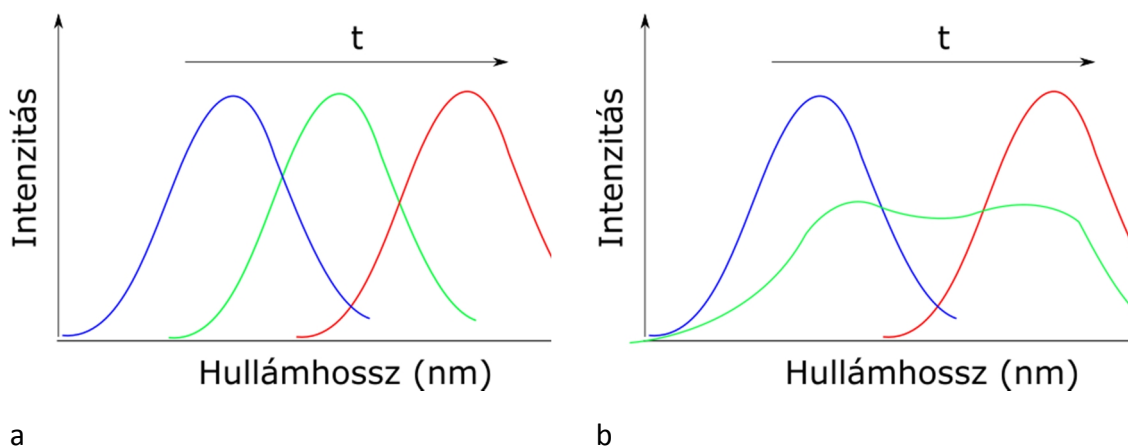


24. ábra. A kétállapotú (a) és a folytonos átmenettel (b) megvalósuló relaxáció. [1] alapján

Molekulán belüli és molekulák közti folyamatok a gerjesztett állapot relaxációját idézhetik elő, ezáltal képesek befolyásolni az emisszió tulajdonságait, különös tekintettel a spektrum alakjára. A fluorofor a gerjesztés hatására a **G** (gerjesztett) állapotba jut (24. ábra). Innen k sebességállandóval jellemzett átmenettel – ami valamilyen sugárzás nélküli relaxáció – jut a legalacsonyabb állapotú gerjesztett állapotba (**R**, relaxált állapot). A k sebességállandó és a τ_G -vel jelölt **G** állapotból létrejövő fluoreszcencia élettartama dönti el, hogy az észlelt fluoreszcencia döntően a **G** vagy az **R** állapotból való alapállapotba visszatérés eredményeként jön létre. Ha a k sebességi állandó kisebb, mint a **G** állapotból visszatérés sebességi állandója ($= \tau_G^{-1}$), akkor az emisszió túlnyomó részt a **G** állapotból valósul meg. Ha a feltétel fordítottja teljesül, akkor az **R** állapotból való visszatérés lesz a hangsúlyosabb. Mivel az **R** állapot mindig alacsonyabb energiájú, mint a **G** gerjesztett állapot, ezért az **R**-ből alapállapotba átmenet közben kibocsátott foton hullámhossza eltolódik a vörös irányába a **G** állapotból való visszatéréshez képest. Ez a jelenség már önmagában időfüggő spektrumokat szolgáltat. A **G** állapotban lévő elektronok számát két folyamat is csökkenti: az esetleg foton kibocsátással járó visszatérés az alapállapotba, és az átmenet az **R** állapotba. Az **R** állapotban viszont csak az alapállapotba visszatérés okozza a

fluoreszcencia intenzitásának csökkenését. Emiatt az idő előrehaladtával a hullámhossz vörös irányú eltolódása várható. Tovább erősíti ezt a folyamatot, hogy a gerjesztés pillanatában az összes gerjesztett elektron **G** állapotba kerül. A vörös felé eltolódott fluoreszcencia emissziója csak akkor tud megkezdődni, amikor **R** állapotba kerülnek elektronok. Ez az előző effektushoz hasonlóan a vörös csúcs későbbi megjelenését eredményezi.

A kétállapotú relaxáció esetében az emissziós spektrum időbeli fejlődést mutatja a 25.a ábra. A kékkel rajzolt görbe a gerjesztés után közvetlenül a **G** állapotból alapállapotba visszatérő fluoroforok által létrehozott emissziót mutatja. A piros görbe megfelel az elegendő idő elteltével **R** állapotba került fluoroforok foton kibocsátásának. A köztes állapotban pedig **G** és **R** állapotból egyaránt származik fluoreszcencia, ami a csúcs kiszélesedéséhez vezet. A folytonos átmenettel megvalósuló relaxáció spektrumának időbeli változása teljesen más képet mutat (25.b ábra). Ebben az esetben az emissziós csúcs folyamatos eltolódása tapasztalható a spektrum alakjának megváltozása nélkül.



25. ábra. A kétállapotú (a) és a folytonos átmenettel (b) megvalósuló relaxáció hatása a spektrum időbeli változására. [1] alapján. Mindkét ábrán a kék, a zöld és a piros görbék ebben a sorrendben mutatják a spektrumok időbeli fejlődését.

A gerjesztett állapotban végbemenő reakciók tipikusan 2 db jól elkülönült állapottal jellemezhetők, ahol a köztes állapotban lévő fluoroforok koncentrációja elhanyagolható. Emiatt a gerjesztett állapotban végbemenő reakciókkal a kétállapotú relaxáció (24.a ábra) valósul meg. Ha változik a fluorofor dipólmomentuma a gerjesztett állapotban, akkor ez lehetővé teszi a kölcsönhatást a fluorofor és az őt körülvevő oldószer molekulák közt, ami

nagyon gyakran az oldószer relaxációban nyilvánul meg. Az oldószer relaxáció a viszkozitástól és a molekulák méretétől függően piko-nanoszekundumos időskálán zajlik le és ennek megfelelően az átmeneti állapotból származó emisszió jelentős lesz, vagyis az átmenet folytonos relaxációval valósul meg (24.b ábra).

A fenti relaxációs folyamatok megfigyelhetők az időemissziós mátrixokban. A mérésünk célja az volt, hogy azonosítsuk a SiC NC különböző emittáló centrumai által kibocsátott lumineszcenciát és elkülönítsük az egyéb inhomogenitást okozó jelenségeket, például az oldószer relaxációt. A feladatot az időbontott spektrumok (időemissziós mátrix) továbbfejlesztett vizsgálatával hajtottuk végre.

6.2. Anyagok és módszerek

6.2.1. Time-Resolved Area-Normalized Emission Spectra (TRANES)

Ahogy a módszer neve is mutatja a TRANES [81] a TRES, vagyis az időemissziós mátrix technika továbbfejlesztése, úgy hogy a különböző időpontokban mért spektrumoktól megköveteljük, hogy a görbe alatti terület minden időpillanatban állandó legyen. A TRANES nagy előnye, hogy a lecsengési függvény alakjától függetlenül egy úgynevezett izoemissziós pont (ahol állandó a relatív intenzitás) jelenik meg abban az esetben, ha két különböző hullámhosszon, különböző élettartammal lumineszkáló komponens van jelen.

$$I(\lambda, t) = k_a(\lambda)f_a(t) + k_b(\lambda)f_b(t), \quad (62)$$

$$S(t) = \int_{\lambda=\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} I(\lambda, t) d\lambda, \quad (63)$$

$$S(t) = K_a f_a(t) + K_b f_b(t), \quad (64)$$

$$\text{Ahol } K_a = \int_{\lambda=\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} k_a(\lambda) d\lambda \text{ és } K_b = \int_{\lambda=\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} k_b(\lambda) d\lambda.$$

Ezekkel a területre normált intenzitáspektrumok a következőnek adódnak.

$$I_{AN}(\lambda, t) = \frac{S(0)}{S(t)} I(\lambda, t). \quad (65)$$

Az izoemissziós pont létezésének feltétele, hogy ott a területre normált spektrum idő szerinti deriváltja nulla legyen.

$$0 = \frac{d(I_{AN}(\lambda, t))}{dt} = \frac{d\left(\frac{S(0)}{S(t)} I(\lambda, t)\right)}{dt} = S(0) \frac{d\left(\frac{I(\lambda, t)}{S(t)}\right)}{dt}$$

$$0 = S(0) \frac{\frac{\partial(I(\lambda, t))}{\partial t} S(t) - \frac{\partial(S(t))}{\partial t} I(\lambda, t)}{(S(t))^2},$$

vagyis azt kapjuk, hogy:

$$\frac{\partial(I(\lambda, t))}{\partial t} S(t) = \frac{\partial(S(t))}{\partial t} I(\lambda, t). \quad (66)$$

Behelyettesítve a 62. és 64. egyenleteket, a következő adódik:

$$\frac{\partial(k_a(\lambda)f_a(t) + k_b(\lambda)f_b(t))}{\partial t} (K_a f_a(t) + K_b f_b(t)) = \frac{\partial(K_a f_a(t) + K_b f_b(t))}{\partial t} (k_a(\lambda)f_a(t) + k_b(\lambda)f_b(t))$$

$$\left(k_a(\lambda) \frac{\partial f_a(t)}{\partial t} + k_b(\lambda) \frac{\partial f_b(t)}{\partial t}\right) (K_a f_a(t) + K_b f_b(t)) = \left(K_a \frac{\partial f_a(t)}{\partial t} + K_b \frac{\partial f_b(t)}{\partial t}\right) (k_a(\lambda)f_a(t) + k_b(\lambda)f_b(t))$$

$$k_a(\lambda) \frac{\partial f_a(t)}{\partial t} K_b f_b(t) + k_b(\lambda) \frac{\partial f_b(t)}{\partial t} K_a f_a(t) = K_a \frac{\partial f_a(t)}{\partial t} k_b(\lambda)f_b(t) + K_b \frac{\partial f_b(t)}{\partial t} k_a(\lambda)f_a(t)$$

$$(k_a(\lambda)K_b - K_a k_b(\lambda)) \frac{\partial f_a(t)}{\partial t} f_b(t) = (k_a(\lambda)K_b - K_a k_b(\lambda)) \frac{\partial f_b(t)}{\partial t} f_a(t)$$

Tehát, azt kapjuk, hogy:

$$(k_a(\lambda)K_b - K_a k_b(\lambda)) \left(\frac{\partial f_a(t)}{\partial t} f_b(t) - \frac{\partial f_b(t)}{\partial t} f_a(t) \right) = 0 \quad (67)$$

A 67. egyenlet kétféleképpen teljesülhet. A triviális megoldás, amikor a szorzat második tagja zérus, és ekkor $f_a(t)=f_b(t)$. Ebben az esetben nem jön létre inhomogenitás a lumineszcencia lecsengésében, nem beszélhetünk elkülönült emittáló centrumokról. A másik eset érdekes számunkra, amikor az első tag értéke zérus:

$$k_a(\lambda)K_b - K_a k_b(\lambda) = 0, \text{ így}$$

$$\frac{k_a(\lambda)}{k_b(\lambda)} = \frac{K_a}{K_b} \quad (68)$$

Tehát, annál a hullámhossznál, ahol a kezdeti intenzitás arányok megegyeznek a teljes görbe alatti területek arányával, ott található az izoemissziós pont.

Ha időben vagy hullámhosszban megfelelően elkülönül, akkor további emittáló centrumok hozzáadása a rendszerhez újabb izoemissziós pontok megjelenéséhez vezet. N emissziós pont jelenlétekor legalább $N+1$ elkülönült emittáló centrum jelenléte feltételezhető.

6.2.2. Decay Associated Spectra (DAS)

Területre normált időemissziós mátrixok megkonstruálásakor az illesztési paramétereknek nem tulajdonítottunk fizikai jelentőséget, azokat csak a sima intenzitás lecsengések előállítására használtuk. Decay Associated Spectra [82] [83] módszert alkalmazva gyökeresen megváltozik a helyzet. A különböző emissziós hullámhosszakon mért intenzitás lecsengéseket exponenciális tagok összegeként írjuk le, így a 2. egyenlethez nagyon hasonló összefüggéshez jutunk.

$$I(\lambda, t) = \sum_{i=1}^n a_i(\lambda) e^{-\frac{t}{\tau_i}}. \quad (69)$$

A korábbiakban leírtaknak megfelelően $I(\lambda, t)$ a hullámhosszanként változó intenzitás lecsengés, $a_i(\lambda)$ a preexponenciális faktor, τ_i pedig a lecsengési idő, amely hullámhossztól független. Az továbbra is fennáll, hogy preexponenciális faktorok összege egyet ad, vagyis $\sum_{i=1}^n a_i(\lambda) = 1$. A korábbi gondolatmenettel (3. egyenlet) analóg módon kapható meg a korrigált intenzitás:

$$I'(\lambda, t) = \sum_{i=1}^n \frac{a_i(\lambda)}{T(\lambda)} e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad (70)$$

Láthatóan az egyetlen, de komoly eltérést okozó különbség, hogy a tagok élettartama nem változik hullámhosszanként, hanem azok globális paraméterek. A legkisebb négyzetek módszerére épülő illesztésnek kell megtalálnia azokat az élettartamokat, amelyekkel a lecsengési görbék minden hullámhosszon jól közelíthetőek. Mivel ugyanazokból az élettartamokból építjük fel az összes lecsengési görbét, vagy más szavakkal, ugyanazok az élettartam komponensnek hozzák létre az intenzitás lecsengési görbéket, az élettartam komponenseket feleltetjük meg egy-egy emissziós centrumnak. Egy komponens százalékos hozzájárulása a steady-state lumineszcencia intenzitáshoz a preexponenciális faktorok és az élettartam értékek ismeretében a következő módon határozható meg:

$$f_i(\lambda) = \frac{\alpha_i(\lambda)\tau_i}{\sum_{j=1}^n \alpha_j(\lambda)\tau_j} \quad (71)$$

A DAS spektrumokat a százalékos hozzájárulások és az összintenzitások szorzatával állítjuk elő, az összintenzitások pedig a 70. egyenlettel meghatározott korrigált intenzitások idő szerinti integrálásával adódnak.

$$I_i(\lambda) = f_i(\lambda)S(\lambda) \quad \text{ahol} \quad S(\lambda) = \int_{t=0}^{\infty} I'(\lambda, t) dt = \frac{1}{T(\lambda)} \sum_{j=1}^n \alpha_j(\lambda)\tau_j$$

Így kapjuk:

$$I_i(\lambda) = \frac{\alpha_i(\lambda)\tau_i}{T(\lambda)} \quad (72)$$

A DAS spektrumok a komponensek intenzitásainak sorozata. Egy komponens intenzitását úgy kapjuk meg, hogy az összes mért hullámhosszon, kiszámoljuk a hullámhossz függő preexponenciális faktor és a komponens élettartamának szorzatát és ezt a hullámhosszhoz tartozó felvétel idejével elosztjuk (72. egyenlet).

A DAS hátránya, hogy a relaxációs folyamatok miatt fellépő spektrális eltolódást nem tudja kezelni, ezért az komoly nehézségeket okoz a DAS spektrum kiértékelésében. A spektrumeltolódására utaló jelek esetében fokozott óvatossággal kell eljárni, illetve a modell kiterjesztése szükséges [84], de ez túlmutat e dolgozat keretein.

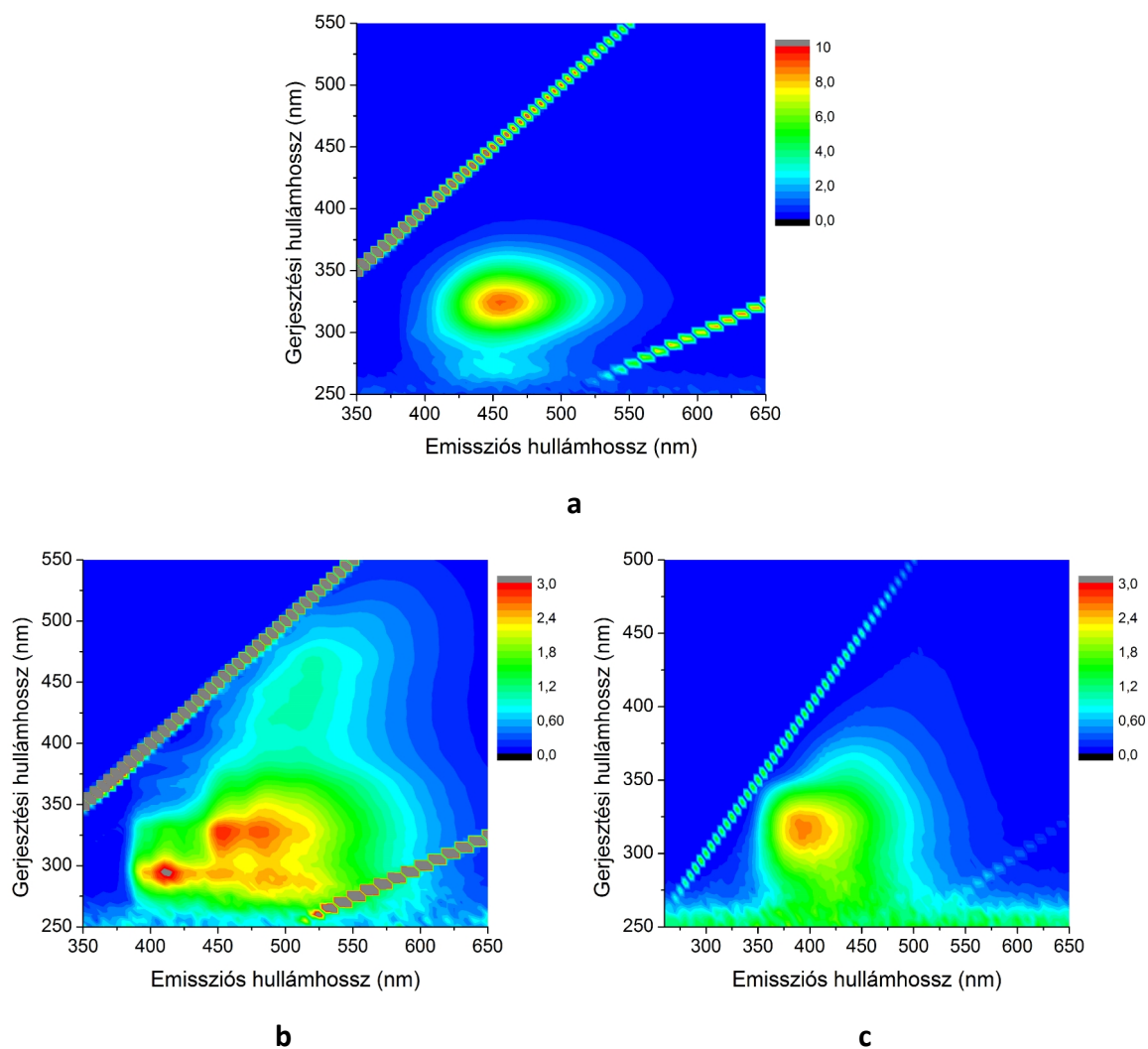
6.2.3. Anyagok

Az SiC NC-okat a cikkben közöltek [85] szerint Beke Dávid a MTA Wigner Fizikai Kutatóközpontjában készítette, nedves kémiai maratás módszerét alkalmazva. A kapott 1-4 nm közötti nanokristályok felületén többféle oxigént tartalmazó csoport megtalálható, közülük a karboxil a leggyakoribb. Ez a minta szolgált referenciaként a mérésekhez. A felszínén többségében –OH csoportokat tartalmazó SiC nanokristályok előállításához a referencia minta vízben oldott NaBH₄-val lett redukálva. A sósavban oldott Zn porral a SiC NC-ok erősebb redukciója valósult meg, aminek a hatására leginkább csak –H maradt felületen. Ezen nanokristályok újraoxidálásával jött létre a felületén –SiO_x csoportokat tartalmazó minta.

6.3. Eredmények

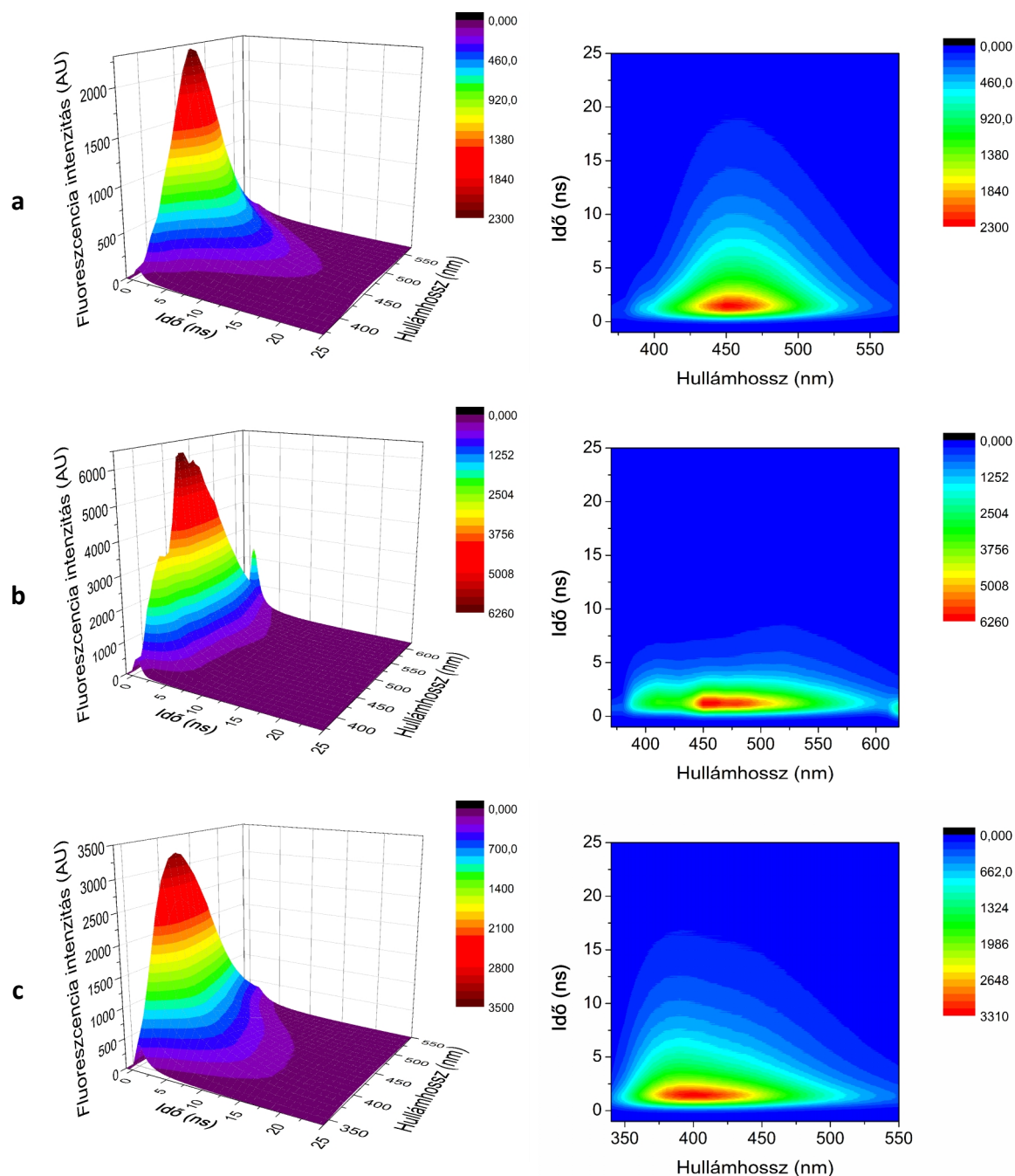
6.3.1. Alumíniummal adalékolt és a metanolban oldott SiC NC-ok vizsgálata

A SiC NC-k lumineszcencia tulajdonságainak feltérképezéséhez az első lépés a gerjesztési-emissziós mátrixok mérése volt (26. ábra). Ezzel megkapjuk, hogy milyen tartományban gerjeszthető a vizsgált minta valamint, hogy az emissziót hol érdemes detektálni. Kiderült, hogy az alumíniumos adalékolás és az oldószer cseréje is, jelentősen megváltoztatta a lumineszcencia jellegét. Metanol mint oldószer hatására az emisszió hullámhossza jelentősen eltolódik a kék irányba, alumínium adalékolása pedig a lumineszcencia teljes struktúráját megváltoztatja. Az ábrából látható, hogy 321 nm-es gerjesztési hullámhossz – amely hullámhosszon rendelkezünk impulzus üzemű fényforrással – alkalmas valamennyi minta gerjesztésére.



26. ábra. A referencia (a), az alumíniummal adalékolt (b) és a metanolban oldott SiC NC gerjesztési-emissziós mátrixai

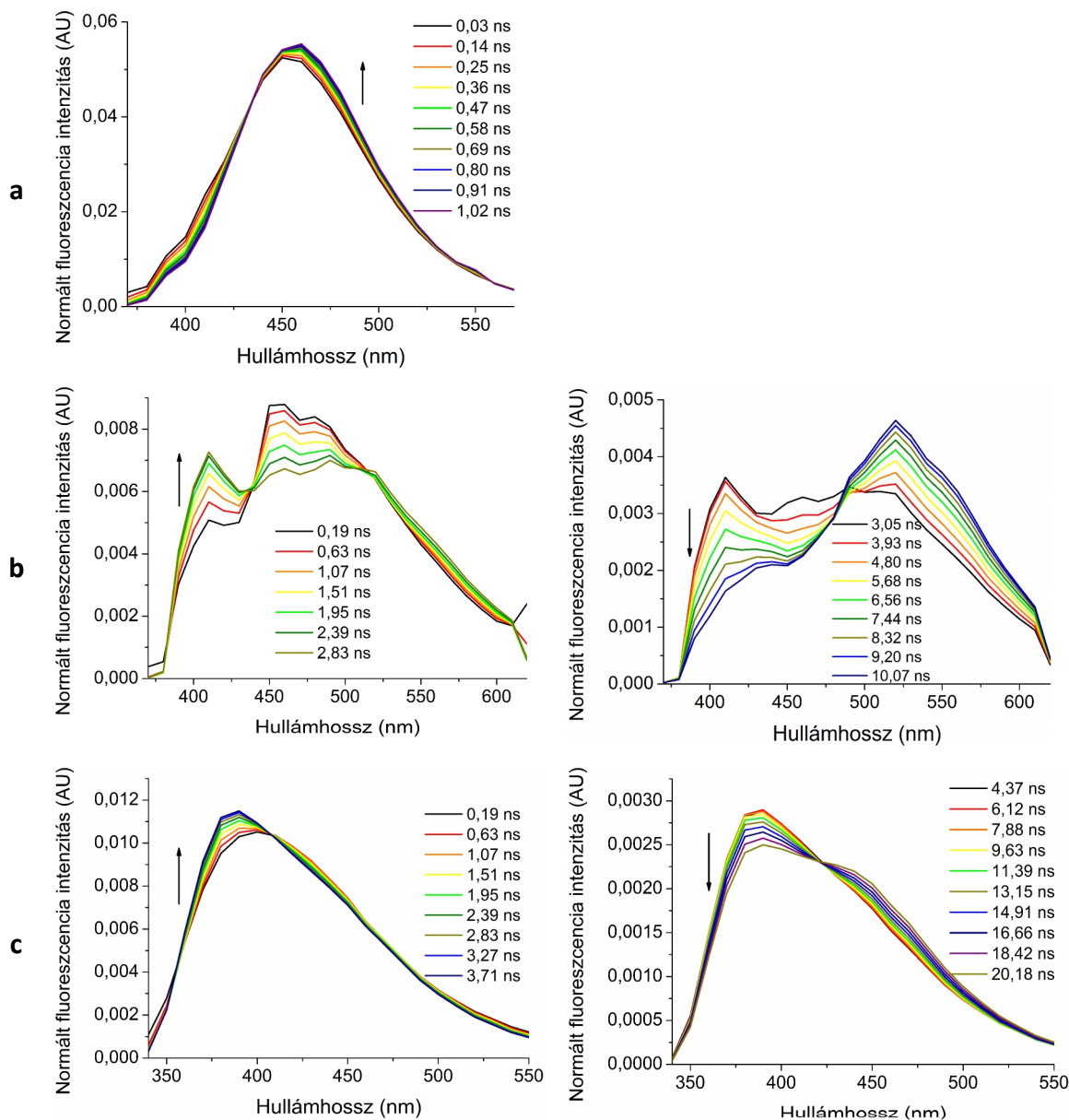
A 26. ábrán bemutatott gerjesztési-emissziós mátrixokkal meghatározott emisszió struktúrája alapján választottam meg a hullámhosszakokat ahol a lumineszcencia lecsengését rögzítjük, vagyis az időemissziós mátrix hullámhossz tartományát. A referencia minta esetében 370 -570 nm, az alumíniummal adalékolt mintánál 370-620 nm, metanolban oldott mintánál 340-550 nm közti tartományban 10 nm-es lépésközökkel rögzítettem a lumineszcencia intenzitásának lecsengését. Az gerjesztő impulzus forrása 321 nm-es hullámhosszú fényt kibocsájtó NanoLed típusú lézertióda volt kb. 800 ps félértékisélességű impulzust szolgáltatva. Az eredményeket a 27. ábra mutatja.



27. ábra. A referencia (a), az alumíniummal adalékolt (b) és a metanolban oldott (c) SiC NC-n mért időemissziós mátrixok

A kontúr ábrán és a 3D felszínen is szépen látszik, hogy az alumínium adalékolás jelentős csökkenést eredményez a lumineszcencia élettartamában. A referencia és a metanolban oldott minta esetében az idő előrehaladtával az emissziós spektrum súlypontjának enyhe vörös eltolódása, míg az alumínumos minta esetében az emisszió jelentős eltolódása a vörös irányába figyelhető meg. Azért, hogy az ebben az ábrázolásmódban szükségszerűen

elfedett részletekre is fény derüljön, elkészítettük a területre normált emissziós spektrumokat megfelelően megválasztott időpillanatokban (28. ábra).

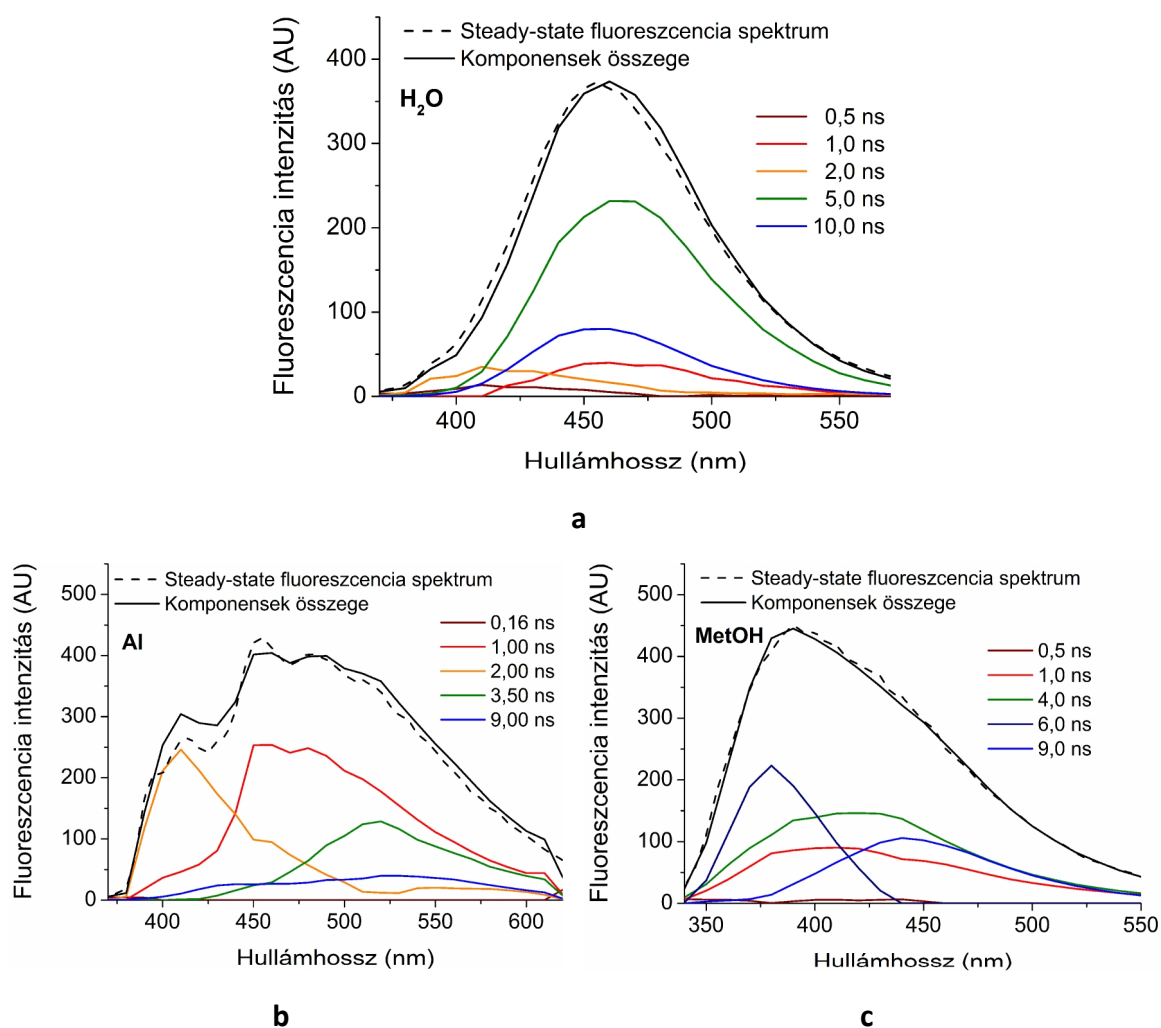


28. ábra. A referencia (a), az alumíniummal adalékolt (b) és a metanolban oldott (c) SiC NC-n mért TRANES görbék. Az alumíniummal adalékolt és a metanolban oldott minták esetében több időbeli tartományban is megfigyelhetők a spektrumok átmenetei, ezért ezekben az esetekben két TRANES görbesorozatot ábrázoltam.

A 28.b ábrán az alumíniummal adalékolt SiC NC TRANES görbéit láthatjuk. Az alumíniummal adalékolt minta gerjesztési-emissziós mátrixa összetett, több komponensből álló lumineszcenciát valószínűsített. Ezt a komplexitást a TRANES görbék bizonyítják. A 440 és 485 nm-nél megjelenő izoemissziós pontok legalább három, jól

elkülönült lumineszkáló centrum jelenlétét bizonyítják. A gerjesztés utáni 0 és 3 ns között az emisszió spektruma a kék irányába tolódik el. A kezdeti 460 nm-es csúcs lassan eltűnik és 3 ns-nál az intenzitás maximuma 410 nm-nél van. Ezután ellenkező irányú folyamat válik meghatározóvá és a spektrum a vörös irányba tolódik el. 10 ns-mal a gerjesztés után 520 nm-nél található csúcsnál maximális a lumineszcencia intenzitása. A TRES (27. ábra) enyhe vöröseltolódást mutatott a referencia és a metanolos minta esetében is. A 28.a és 28.c ábrán látható TRANES görbék összehasonlítása felfedi azokat a részleteket amelyek önmagában a TRES ábrán nehezen megfigyelhetők. A referencia mintán mért görbesorozat egyetlen izoemissziós pontot tartalmaz. A referencia minta spektrumának alakváltozása csekély, ennek következménye a korábban megfigyelt kismértékű eltolódás. A MetOH minta TRANES görbéin viszont két izoemissziós pont található 410 és 425 nm-nél. A kezdeti (0 és 3,7 ns közti) kékeltolódást vörös irányú eltolódás követi. A két folyamat együttesen az intenzitás súlypontjának kismértékű vöröseltolódását eredményezi.

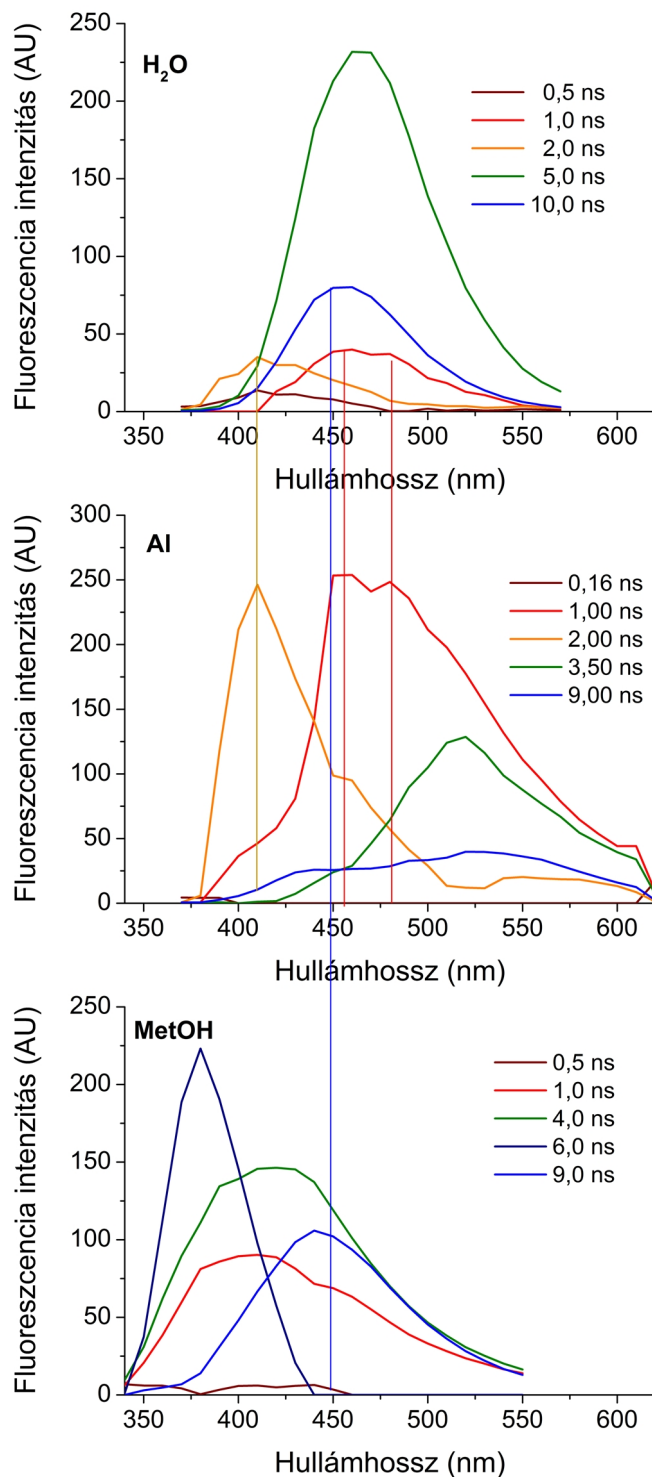
A TRANES görbék megmutatták azt, hogy az adott mintában jelen vannak-e elkülönült emittáló centrumok. A centrumoknak tulajdonított lumineszcencia jelét a DAS módszerrel tettem láthatóvá (29. ábra). Az ábrán nem csak a komponensek lumineszcenciája (színessel), hanem a komponensek összege (fekete folytonos) és a mért steady-state spektrum is (fekete szaggatott) feltüntetésre került. A komponensek lumineszcenciájának teljes intenzitása, ami TCSPC lecsengési görbék alapján számított értéksorozat, nagyon jól korrelál a steady-state módszerrel mért intenzitásokkal mindhárom minta esetén. A két, teljesen különböző módszerrel kapott spektrumok kitűnő egyezése az alkalmazott módszerek helyességét igazolja.



29. ábra. A referencia (a), az alumíniummal adalékolt (b) és a metanolban oldott (c) SiC nanokristályokhoz tartozó DAS ábrák (színes görbék) valamint a DAS komponenseinek intenzitás összege (folytonos fekete vonal) és a steady-state lumineszcencia emissziós spektruma

Már a TRANES ábrázolás is megmutatta (28.a ábra), hogy a referencia minta spektrumának minimális eltolódása a hosszabb hullámhosszak irányába már az gerjesztés utáni 1 ns alatt végbemegy és a továbbiakban nincs eltolódás. A DAS (29.a ábra) – természetesen csak empirikus szinten – magyarázattal szolgál erre. A 0 és 1 ns közt megfigyelt eltolódás a 0,5 ns és 1 ns élettartamokkal jellemzett centrumok által kisugárzott intenzitás arányaiban bekövetkező változás a következménye. Annak, hogy 1 ns után további eltolódást nem tapasztalunk az az oka, hogy az 5 ns-os tag intenzitása nagyjából egy nagyságrenddel nagyobb, mint amit a 2 ns-os komponens szolgáltat. Emiatt az 5 és 10

ns-mal jellemzett emisszió ellensúlyozni tudja az 1 ns-os tag gyengülését, így nem válhat a viszonylag gyenge 2ns-os sugárzás meghatározóvá.



30. ábra. A DAS módszer által szétválasztott komponensek között vannak olyanok, amelyek a különböző kémiai módosítások ellenére nem változnak. Alumíniummal adalékolt mintánál az 1 és 2 ns-os csúcs, metanolban oldott SiC NC esetében pedig a leghosszabb 9-10 ns-os komponens csak kissé változik.

Az alumíniummal adalékolt mintánál a 3 ns-ig tapasztalt eltolódását a spektrumnak az 1 és 2 ns-os élettartamú centrumok közti átmenete szolgáltatja. Az 1 ns-os élettartamú centrum lumineszcenciájának maximuma 460-480 nm között található, ez a csúcs – teljes összhangban a TRANES képpel – gyorsan csökken és a 410 nm-nél maximális intenzitású 2 ns-os élettartammal jellemzett centrum lumineszcenciája válik hangsúlyosabbá. Az ezt követő 7 ns alatt fokozatosan kialakuló 520 nm-es csúcs nagyon jól összhangban van a két leghosszabb élettartamú komponens spektrumával és azzal, hogy ezen komponensek élettartamai 3,5 és 9 ns. A MetOH mintánál a kezdeti eltolódást az 1 és 4 ns élettartamú spektrumok a 6 ns-mal jellemzett komponenshez képesti gyengülése eredményezi. Ezután a spektrum a 9 ns-os komponens irányába tolódik el és az élettartamok közötti nem túl nagy eltérés a magyarázat arra, miért kell nagyjából 20 ns az intenzitás új alakjának kialakulásához.

Ha a SiC NC-k kémiaiilag módosított változatait vizsgálva találunk olyan emittáló centrumokat, amelyek a különböző módosítások hatására nem vagy pedig szisztematikusan változnak, azzal tudjuk a lumineszcencia komponenseit az őket emittáló csoportokhoz rendelni. A 30. ábrán azonos hullámhossz tartományban ábrázolom a referencia, az alumíniummal adalékolt és a metanolos minta DAS görbéit. Így jól megfigyelhető, hogy az alumíniummal adalékolás hatására az 1 és a 2 ns-os komponensek sem a helyüket, sem az alakjukat, sem pedig az egymáshoz viszonyított nagyságukat nem változtatják. Ez alapján megállapíthatjuk, hogy az 1 ns-os és 2 ns-os lumineszcencia komponenseket olyan csoport vagy csoportok bocsájtják ki, amelyeket az alumíniumos adalékolás nem érint. Ezek valószínűsíthetően a felületen elhelyezkedő csoportok mivel az adalékolás a félvezető belső szerkezetét változtatja meg. Ezzel szemben a metanolban oldott SiC NC esetében a leghosszabb élettartamú komponens az, amely csak kicsit változik. MetOH hatására a felületi csoportok módosulását várjuk, ezért a leghosszabb élettartamú komponenst (9-10 ns) részben a félvezető belsejében lezajló folyamat eredményének tulajdonítható. Ennek ellenére a tapasztalt, nagyjából 20 nm-es eltolódás azt mutatja, hogy a lumineszcenciát létrehozó folyamat nem marad érintetlenül, hanem a felület változásának is hatása van rá. Ennek a valószínűsíthető oka az, hogy a felületi csoportok változása hatással van a nanokristály legmagasabb energiájú állapotának energiaszintjeire [85]. Konkrétan a karboxil csoportokban (COO-H) jelenlévő hidrogén,

metil csoportra ($-\text{CH}_3$) cserélése miatt nem érvényesül a karboxil csoportok hatása a SiC HOMO szintjére.

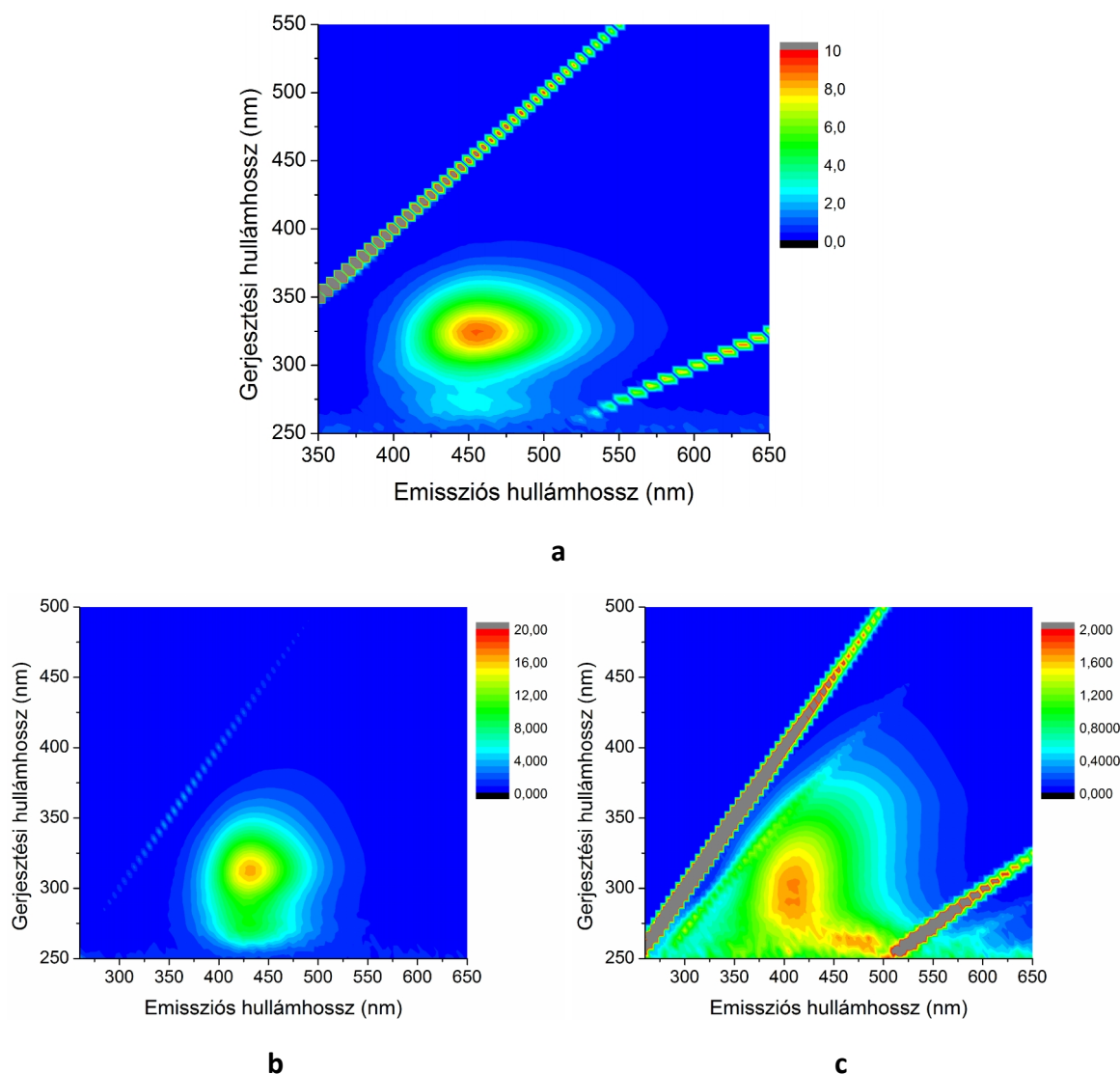
6.3.2. Különböző mértékben redukált SiC NC-ok vizsgálata

A SiC NC-kon végrehajtott másik mérésorozathoz az volt a stratégiánk, hogy a SiC NC felületének heterogenitását redukcióval csökkentettük és a különböző állapotú SiC NC-k optikai tulajdonságai alapján rendeltünk emittáló centrumokat a lumineszcencia komponenseihez.

A SiC NC-k előállítás után a felületen nagyszámú COOH és C-OH valamint kevés Si-O-Si és Si-OH csoportok jelenlétét mutatta a Beke Dávid és Szekrényes Zsolt által elvégzett ATR-FTIR mérés (Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy). A NaBH_4 kezelés (továbbiakban: BH_4^- redukált) a COOH csoportokat C-OH csoportokká redukálja. A sósavban oldott Zn hatására (továbbiakban: Zn/H^+ redukálás) a C-OH csoportok helyét Si-OH csoportok veszik át, majd az újraoxidáció következtében Si-O-Si csoportok kerülnek túlsúlyba.

A változások követését a korábban már ismertetett időemissziós mátrix továbbfejlesztett analíziseivel, a TRANES és a DAS módszerekkel hajtottuk végre.

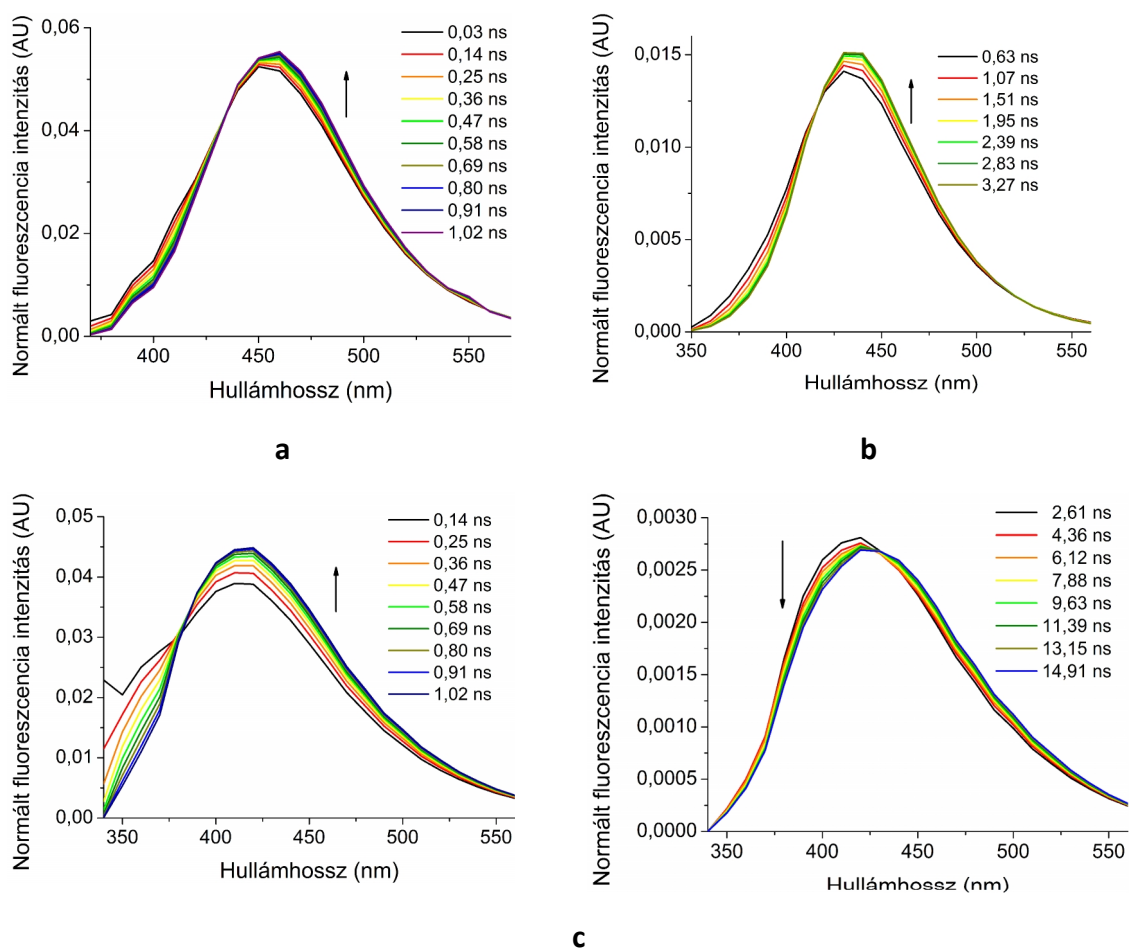
A 31. ábrán azért mutatom be a minták gerjesztési-emissziós mátrixát, hogy felhívhassam a figyelmet az intenzitásbeli különbségekre. A BH_4^- redukált minta intenzitása hasonló a referencia mintához, viszont az újraoxidált oldat lumineszcencia intenzitása nagyságrendileg kisebb a másik kettőnél. Emiatt az oldószer Raman-szórásából származó jel az újraoxidált minta esetében jelentős, ezt majd az adatok kiértékelésénél figyelembe kell venni.



31. ábra. A referencia (a), BH_4^- redukált (b) és az újraoxidált (c) SiC NC gerjesztési-emissziós mátrixai

A 32. ábra mutatja a különböző mértékben redukált minták TRANES görbéit. Ha az emissziót a különböző lokális csoportokon létrejövő rekombináció eredményezné, akkor a növekvő redukció az izoemissziós pontok csökkenő számával járna, feltéve, hogy a különböző forrásból származó lumineszcenciák élettartamai nem azonosak és spektrálisan elkülönülnek. A referencia és BH_4^- redukált minta esetében is csak egyetlen izoemissziós pont jelenlétét mutatták ki a vizsgálatok, az újraoxidált minta viszont két izoemissziós ponttal rendelkezik (32.c ábra). Az újraoxidált minta első izoemissziós pontja a víz oldószer Raman-szórásával magyarázható. Valóban a 321 nm-en gerjesztett vízmolekulák a rugalmatlan szórás következtében 360 nm-es csúccsal szolgáltatnak fotonokat, ez az a

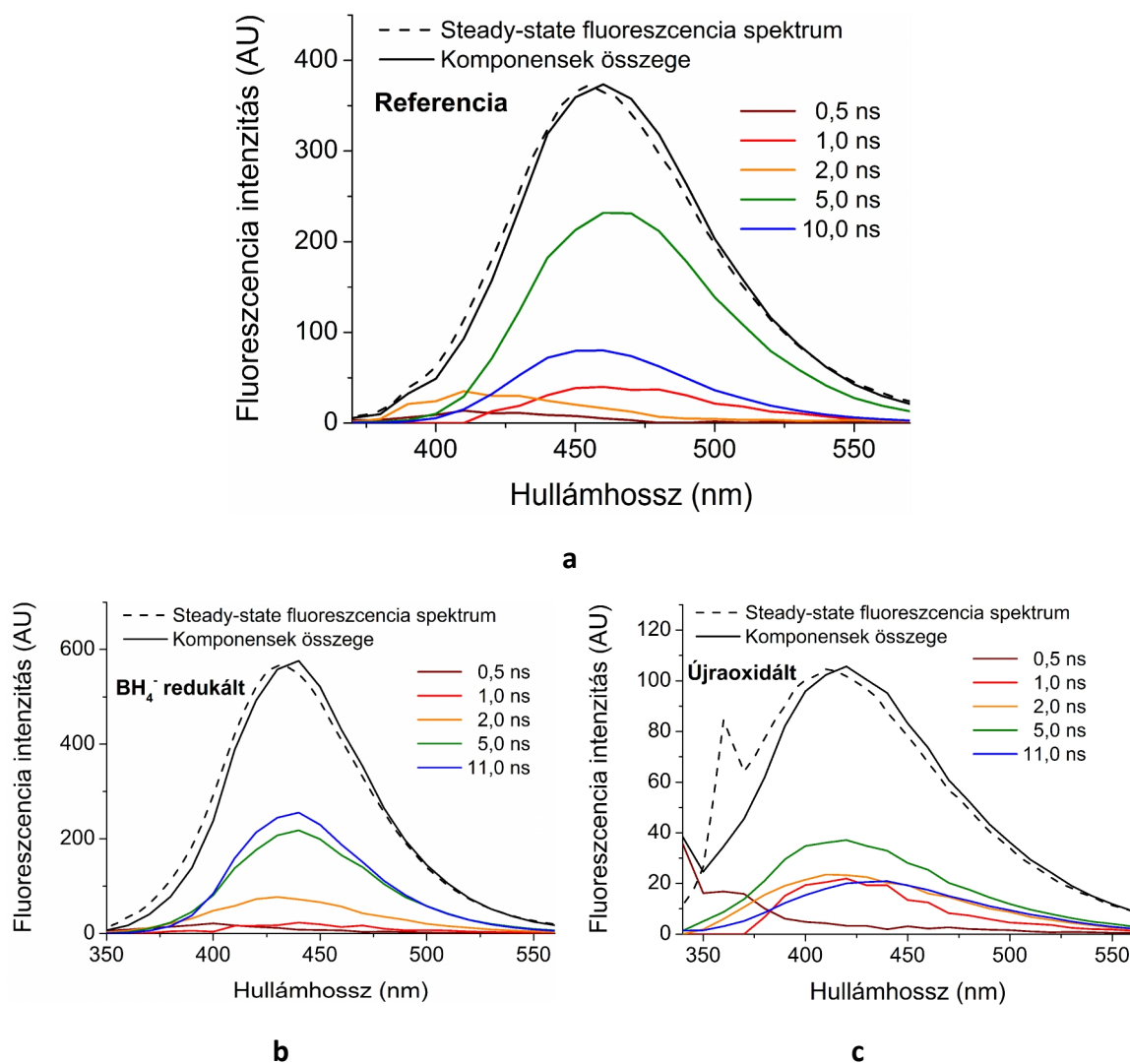
hullámhossz, ahol az intenzitás igen rövid időskálán jelentősen csökken. Azért csak az újraoxidált mintán jelentkezik ez az effektus, mivel ennek a mintának a leggyengébb a lumineszcenciája, tehát a Raman-szórás csak ennél a mintánál szolgáltat a lumineszcenciával összevethető intenzitást. Ha a Raman-szórásból adódó komponenst hatásától eltekintünk, akkor az első izoemissziós pont is eltűnik. A TRANES görbék mindegyik mintánál csak egyetlen izoemissziós ponttal rendelkeznek, vagyis a TRANES görbék nem az előzetes várakozásainknak megfelelő képet mutatnak. A további részletek felderítését a DAS módszerrel végezzük el.



32. ábra. A referencia (a), BH_4^- redukált (b) és az újraoxidált (c) minták TRANES görbéi

A 33. ábrán bemutatott DAS görbék elkülönült centrumok lumineszcenciáját mutatják. Az ábrán nem csak a komponensek lumineszcenciája került feltüntetésre (színes görbék) hanem a komponensek összege (folytonos fekete vonal) és a mért steady-state spektrum is (szaggatott fekete vonal). A számított és mért spektrumok ebben az esetben is igen jól korrelálnak egymással mindhárom minta esetén. Itt is elmondhatom, hogy a különböző

módszerrel kapott spektrumok kitűnő egyezése az alkalmazott módszerek helyességét igazolja. A 33.c ábrán jól látható, hogy a legrövidebb élettartamú komponens hozzájárulása – a többi mintához képest – jelentőssé válik. A 360-370 nm körüli csúcs megerősíti a feltételezést, hogy ezt az emissziót a víz Raman-szórásából származik. A BH_4^- redukált mintánál a 425 nm-es spektrális csúccsal jellemzett 2 ns-os élettartamú tag és a kicsivel hosszabb hullámhosszú 5 és 11 ns-os komponensek közti átmenetnek köszönhető a TRANES-nél megfigyelt izoemissziós pont. Az újraoxidált minta emittáló komponensei közül a leghosszabb élettartamú 11 ns-os tag lumineszcencia spektruma az, amelynek a súlypontja a legnagyobb hullámhosszon helyezkedik el, ez okozza azt, hogy több mint 10 ns szükséges a spektrális eltolódás észleléséhez. A DAS görbékből az is megállapítható, hogy a TRANES a komponensek nem elegendő spektrális elkülönülése miatt nem tudott további izoemissziós pontokat szolgáltatni.



33. ábra. A referencia (a), BH_4^- redukált (b) és az újraoxidált (c) minták DAS görbéi

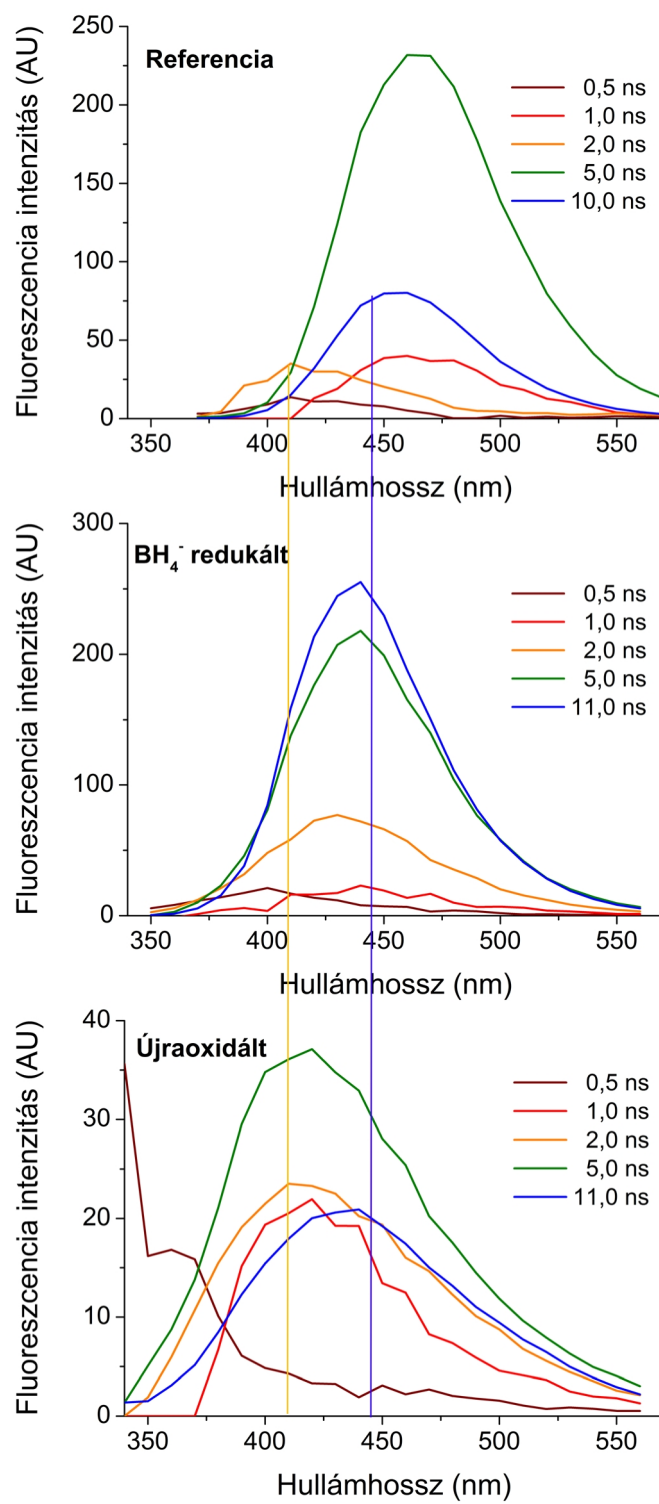
A 6.3.1 fejezetben a referencia minta 1 és 2 ns-os élettartamú lumineszkáló komponensét felületi csoportokhoz rendeltük, mivel azok nem változtak az alumíniummal adalékolás hatására. A 10 ns-os komponenst valamilyen, nem a felszínen lejátszódó folyamat eredményének tekintettük azzal a kiegészítéssel, hogy a felületi csoportokban bekövetkező változásoknak hatása lehet rá, a nanokristály legmagasabb energiájú állapotához tartozó energiaszintek megváltoztatásán keresztül.

A különböző mértékben redukált minták vizsgálatával a következőkkel egészíthetjük ki az eddigi megállapításokat:

A redukálás és újraoxidálás a nanokristály felületén a Si-O-Si csoportok számát radikálisan változtatja. Ezen csoportoknak kicsi a hozzájárulásuk a teljes lumineszcenciához, de a Beke Dávid és Szekrényes Zsolt által elvégzett ATR-FTIR mérések kimutatták, hogy jelen vannak a referencia mintában.

A BH_4^- redukált mintában a Si-O-Si csoportok gyakorlatilag eltűnnek, mivel a redukálás csökkenti az oxigén-hidak számát. Ezután az Zn/H^+ redukálás eltünteti a szén-oxigén csoportokat és vízben végbemenő újraoxidáció hatására a teljesen redukált felületen nagy számú Si-O és némi C-OH kötés jön létre a korábbról jelenlévő Si-OH csoportok mellett.

Korábban azonosítottak Si-O-Si csoportokhoz köthető lumineszcenciát a 410 nm körüli tartományban [86]. Ez alapján és a redukálás hatására a felületi változásokat figyelembe véve Beke Dávid [85] a 410 nm-körüli intenzitásmaximummal rendelkező lumineszcencia komponenseket a Si-O-Si "felületi oxid"-ból származó emissziónak tulajdonította ami a Si-O-Si beli pont hibából származik. A leghosszabb élettartamú komponens a redukálás hatására mindkét mintában azonos mértékben, enyhén eltolódott a kék irányába. Gali Ádám és Somogyi Bálint számításai szerint [85] a COOH csoportok eltűnése, illetve OH-ra cserélése áll a kék irányba tolódás hátterében, a metanol jelenlétében tapasztaltakhoz hasonlóan.



34. ábra. A különböző mértékben redukált SiC NC-k DAS spektrumainak összehasonlítása

7. Összefoglalás és tézispontok

Antracén fluoreszcencia élettartamát és intenzitását vizsgáltuk különböző koncentrációjú tetrakis (ketokarboxamid) kavitand [kavitand (1)] jelenlétében. Mivel a hozzáadott kavitand (1)-nak az abszorpciója nem elhanyagolható az alkalmazott gerjesztési hullámhossznál, az okozott eltérést korrigáltuk. Mind a fluoreszcencia élettartam, mind az intenzitás gyengülését tapasztaltuk növekvő kavitand (1) koncentrációnál. Megmutattam, hogy a kavitand (1) párhuzamosan dinamikus és azonnali kioltását is okozza az antracén fluoreszcenciájának. A dinamikus kioltást ütközési mechanizmussal magyaráztam, az azonnali kioltást okozó folyamatot pedig a Smoluchowski-féle „sphere of action” modell írta le. A kísérletileg meghatározott paraméterek jó egyezést mutattak a molekulák méreteiből számolt paraméterekkel és az irodalomban korábban közölt kioltók megfelelő paramétereivel is. A mért kioltás gyenge molekuláris szintű kölcsönhatást jelez az antracén és a kavitand (1) közt, de komplexképződést kétséget kizáróan nem bizonyít.

Tetra-triazol-piridazin kavitandokat és a szintézisüknél képződő intermediereket vizsgáltunk fluoreszcencia spektroszkópia módszereivel, különös tekintettel az UV megvilágítás hatására bekövetkező változásokra. A kavitand (2), (3), (4) és (5), (6a), (6b) viselkedése között jelentős eltérésekre derült fény. A kavitand (5) megnövekedett abszorpciója egy fénnel kölcsönhatásba lépő csoport megjelenését jelzi. Ez a hatás még hangsúlyosabb a kavitand (6a) és (6b) esetében. A 282 nm-es megvilágítás hatására bekövetkező változás az emissziós spektrumban és a megnövekedett kvantumhatásfok is azt mutatja, hogy a kavitand (6a) által kibocsátott fluoreszcencia intenzitás felerősödik a 465 nm körüli hullámhossz tartományban. A kavitand (6a)-n mért kvantumhatásfok nem tér el jelentősen az irodalomban elérhető hasonló kavitandok kvantumhatásfok értékeitől. A fluoreszcencia intenzitás növekedése időbeli változásának leírására az 57. egyenlettel leírt modellt alkalmaztam. A modell a kezdő intenzitás és két további – exponenciálisan a határértékhez közelítő – tag összegével jellemzi az intenzitást. A kavitand (6a)-n tapasztalt, fény okozta fluoreszcencia erősödést a kavitand molekula struktúrájában – fény hatására bekövetkező – rotációs konformációs változással magyaráztam. Két emittáló centrum jelenlétét megerősítette a nanoszekundumos skálán rögzített időbontott fluoreszcencia lecsengési görbék analízise. Az intenzitás és az átlagos élettartam növekedésére a

konformációs változás miatt bekövetkező, molekulán belüli kioltás gyengülése szolgáltat magyarázatot. Ezt bizonyítja a fluoreszcencia anizotrópia lecsengése. A rotációs korrelációs idő jelentős növekedését eredményezte az UV megvilágítás, ami a létrejövő konformációs változás közvetlen bizonyítéka. A Kégl Tímea által elvégzett molekula dinamikai szimuláció megmutatta, hogy a kavitand (**6a**)-nak létezik két stabil vagy kvázistabil konformációs változata. Az anyag sötét állapotában a csőszerű struktúra a meghatározó, megvilágítás hatására viszont a másik, amelynél a karok körhinta szerűen kifordulnak, a molekula méretének növekedését eredményezve. Az átmenet a csőszerű izomerből a körhinta-szerűbe az abszorpciót nem változtatja meg, a kvantumhatásfokot és a fluoreszcencia élettartamát viszont megnöveli, annak köszönhetően, hogy csökken a valószínűsége a nem foton kibocsájtással járó alapállapotba visszatérésnek.

Szilícium-karbid nanokristályok (SiC NC-k) sorozatán vizsgáltuk a fluoreszcencia tulajdonságainak rövid időskálán bekövetkező változásait azért, hogy lumineszcenciát kibocsájtó centrumokat azonosítsunk. A vizes oldatban elhelyezkedő, adalékolás nélküli SiC NC-k szolgáltak referenciaként, emellett metanolban oldott és alumíniummal adalékolva, valamint különböző módon redukált QD-k sorozatán hajtottuk végre a méréseket. Időkorrelált egyfoton számlálással rögzített időemissziós mátrixok képezték a további vizsgálatok alapjait. Az ezekből legyártott TRANES görbék analízise felfedte jól elkülönülő emittáló centrumok jelenlétét az összes mintában. A DAS módszer segítségével jól elkülönült élettartammal jellemezhető spektrális komponenseket választottunk el valamennyi mintában. A módszer helyességét a két teljesen más módszerrel (steady – state és DAS) kapott spektrumok kitűnő egyezése bizonyítja. Megmutattam azt, hogy a DAS spektrumok olyan mély információt hordoznak a fluoreszcencia struktúrájáról, melynek felhasználásával és természetesen kémiai megfontolások segítségével a különböző típusú emittáló folyamatok és emissziós spektrumok megfeleltethetők egymásnak. A bemutatott módszer jól használható további összetett SiC NC-k vagy egyéb rendszerek fluoreszcencia mechanizmusának magyarázatánál.

Új tudományos eredmények

T1 Megmértem az antracén fluoreszcencia élettartamának változását különböző koncentrációjú tetrakis (ketokarboxamid) kavitand [kavitand (**1**)] jelenlétében. Ugyanezen kavitand (**1**) koncentrációknál felvettem a fluoreszcencia emissziós spektrumokat és – a

változó abszorpciójú közeg okozta intenzitásváltozást figyelembe véve – elvégeztem a korrekciójukat. Az eredmények alapján megmutattam, hogy a kavitand **(1)** hatékony kioltója az antracén fluoreszcenciájának. Megmutattam, hogy az antracén fluoreszcencia kioltásában egyidejűleg fellépő dinamikus és azonnali kioltást eredményező mechanizmusok vesznek részt kavitand **(1)** jelenlétében. A dinamikus kioltást a molekulák ütközésével magyaráztam, míg az azonnali kioltást okozó folyamatot a Smoluchowski-féle „sphere of action” modellel írtam le. A modellek által szolgáltatott paraméterek jó egyezést mutatnak a molekulaméretből számolt és az irodalomban korábban közölt értékekkel. [S3]

T2 Kavitandok sorozatán végrehajtott abszorpció és fluoreszcencia mérésekkel bizonyítottam, hogy a kavitand **(2)**, **(3)** és **(4)** esetében az abszorpció és a fénykibocsátás is a kavitand vázában elhelyezkedő 1,3-di-alkoxy benzol gyűrűhöz köthető, míg a tetra-triazol-piridazin kavitandok (kavitand **(6a)** és **(6b)**) abszorpciójában és emissziójában a kavitand karjaiban elhelyezkedő csoportok (triazol és piridazin gyűrűk) szerepe meghatározó. [S2]

T3 A kavitand **(6a)** szokatlan viselkedéséről számoltam be: 282 nm-es UV-fény megvilágítás hatására a 465 nm körüli hullámhossz tartományban a fluoreszcencia intenzitása jelentősen megnövekedik, miközben az abszorpciója változatlan marad. Az intenzitás időbeli változásának leírására empirikus modellt alkottam, amely jól leírja tapasztalt viselkedést a 0,1-60 perces időskálán. [S2]

T4 Az általam elvégzett fluoreszcencia élettartam mérések eredménye megerősítette két különböző élettartammal emittáló centrum jelenlétét a kavitand **(6a)** mintában. Az általam megmért fluoreszcencia anizotrópia lecsengési görbék analízise bizonyította, hogy a megvilágítás hatására a kavitand **(6a)**-nak változik az alakja, növekszik a mérete. A tapasztalt, UV-fény okozta fluoreszcencia erősödést a molekula rotációs konformációs állapotában bekövetkező változással magyaráztam: megvilágítás hatására kinyílnak a kavitand **(6a)** karjai, ezzel megnövelve a molekula méretét. Az egymástól távolabbra kerülő karok kevésbé hatékony molekulán belüli kioltást tudnak megvalósítani, emiatt növekszik az UV-fény hatására a fluoreszcencia intenzitása. [S2]

T5 A referencia minta mellett metanolban oldott mintán és alumíniummal adalékolt SiC NC mintákon, valamint különböző módon redukált SiC NC-k sorozatán rögzítettem az időemissziós mátrixokat 10 nm-es spektrális felbontással. Az általam kiszámított Time

Resolved Area Normalized Emission Spectra (TRANES) görbék sorozatai valamennyi mintában jól elkülönülő emittáló centrumok jelenlétét fedték fel. [S1]

T6 A Decay Associated Spectra (DAS) módszer alkalmazásával határoztam meg a különböző élettartammal jellemezhető spektrális komponensek hozzájárulását a teljes emisszióhoz. A mért mintákon bemutattam, hogy a DAS-sal előállított spektrumok olyan alapvető információt hordoznak a fluoreszcenciáról, hogy a felhasználásukkal lehetséges a spektrumokhoz emittáló folyamatokat rendelni. [S1]

8. Summary

The fluorescence lifetime and intensity of anthracene were investigated in the presence of various concentration of newly derived tetrakis(ketocarboxamide)cavitand (cavitand **(1)**). The tetrakis(ketocarboxamide)cavitand possess some absorption at the applied excitation wavelength, so the measured values were corrected for this artifact. Both the fluorescence lifetime and intensity decreased as a result of increased concentration of cavitand **(1)**. It has been shown, that the cavitand **(1)** causes simultaneous dynamic and prompt quenching of anthracene fluorescence. The dynamic quenching was explained by the collision mechanism, while the Smoluchowski-model of “sphere of action” quenching was applied to describe the contribution of the prompt effect. The derived constants are in good agreement with the corresponding parameters calculated from the size of molecules, and they correlate well to the values previously reported in the literature for other quenchers. The measured quenching indicates weak molecular level interaction between the anthracene and the cavitand **(1)**, however, it does not prove unambiguously the complex formation.

UV-light induced changes in the fluorescence properties of cavitand series were also investigated. As members of this series, the synthetic intermediates leading to a tetra-triazole-pyridazine cavitand were chosen for the investigation. Namely, the parent ('naked') cavitand with methyl substituents at the upper rim only, and multi-level cavitand(s) with additional moieties such as benzene, triazole and substituted pyridazine levels were involved in our experiments. Significant difference in terms of their spectroscopic behaviour was revealed between cavitands **(2)**, **(3)**, **(4)** and **(5)**, **(6a)**, **(6b)**. Appearing of photoreacting group was characterized by the elevated absorbance of cavitand **(5)** and this effect is more pronounced at **(6a)**, **(6b)**. The observed changes in the emission spectrum and the increased value of quantum yield as a result of 282 nm light irradiation prove, that cavitand **(6a)** (tetra-triazole-pyridazine cavitand) produces elevated fluorescence emission around the wavelength of 465 nm. The measured quantum yield values of cavitand **(6a)** are in good accordance with the values available for similar cavitands. In order to quantify the kinetics of cavitand **(6a)**'s fluorescence emission on a long timescale, a proper model was applied (Eq. 57.). The model describes the observed behaviour as a sum of an initial intensity and two asymptotically growing term. It seems an

established model, that the observed light-induced enhance of the tetra-triazole-pyridazine cavitand's fluorescence intensity is caused by light-triggered transition between its rotational conformational isomers. The presence of two individual emitting species, corresponding to the "Dark" and "Light" state of molecule was confirmed by the analysis of time-resolved fluorescence decay curves. The increase of the fluorescence intensity and the elongation of the average fluorescence lifetime are explained by the efficiency changes of the intramolecular quenching caused by conformational alteration. This hypothesis was evidenced by fluorescence anisotropy decay measurements. Significant increase of rotational correlation time after UV-light irradiation is the hard evidence for UV-light induced conformational change. Computational studies of Tímea Kégl revealed the existence of two conformational state. Before irradiation, the generality of molecules has tubular structure, while the UV-light irradiation alters this to a merry-go-round geometry. The transition between these conformational states increases both fluorescence lifetime and quantum yield by decreasing the chance of non-radiative relaxation processes, while the absorption spectrum remains basically unaltered.

Time resolved optical properties of various type of SiC nanocrystals (SiC NCs) were investigated in order to identify their luminescent centres. The as-prepared sample served as a reference for the series of measurements. Both SiC NC solved in methanol and SiC NC doped with aluminium were involved in the investigation, moreover a series of SiC NCs treated with different surface reduction methods were investigated in the experiments. TCSPC measurements were successfully achieved to obtain the TRES surfaces of the SiC NCs. The analysis of the constructed TRANES curves revealed the presence of well separated emission centres in all of the samples. With the application of DAS method we went further and we were able to reconstruct the emission spectra of these centres by using appropriate temporal model. The propriety of DAS method was confirmed by the excellent match between the calculated and the steady-state measured spectra. We demonstrated successful identification of surface- and doping-dependent luminescence centres of SiC NCs. Our method is useful for explanation of the luminescence mechanism in other complex quantum dot and related systems.

New scientific results

T1 I measured the fluorescence lifetime of anthracene in the presence of various concentrations of tetrakis(ketocarboxamide)cavitand (cavitand (**1**)). I recorded the fluorescence emission spectra of anthracene in the presence of cavitand (**1**) and I corrected them in order to eliminate the effect of apparent quenching, which is the decline of excitation intensity due the absorption of cavitand (**1**) at the excitation wavelength. Based on the results I proved that the cavitand (**1**) is an efficient quencher of the anthracene's fluorescence. I revealed that both dynamic and prompt quenching processes are simultaneously involved in the anthracene's fluorescence quenching in the presence of cavitand (**1**). I explained the dynamic quenching by collision and I successfully applied the Smoluchowski's "sphere of action" model to describe the prompt quenching. The parameters provided by the models are in good agreement with the corresponding values calculated from the size of molecules, and they correlate well to the values previously reported in the literature. [S3]

T2 I achieved absorption and fluorescence measurements on the series of cavitands. Based on the results of these measurements I revealed, that in cavitand (**2**), (**3**) and (**4**) both the absorption and the emission is done by the 3-di-alkoxy benzene moieties in the cavitand ring while in cavitand (**6a**) and (**6b**) it is done by the triazole-pyrazine moieties on the rim. [S2]

T3 I demonstrated unexpected fluorescence behaviour of cavitand (**6a**). Its fluorescence emission around 465 nm is significantly enhanced as a result of 282 nm light irradiation while its absorption remains unaltered. I constructed an empirical model to describe the fluorescence intensity of cavitand (**6a**) during the irradiation. This model correlate well to the observed values on the investigated 0.1-60 min time interval. [S2]

T4 I performed fluorescence lifetime measurements on cavitand (**6a**). These measurements revealed the presence of two individual emitting species with different lifetimes. I proved the light induced conformational changes of cavitand (**6a**) by the analysis of the results delivered by the achieved fluorescence anisotropy decay measurements. I explained the observed UV-light induced fluorescence intensity increase with conformational changes in cavitand (**6a**). Due to light irradiation the arms of cavitand (**6a**) twist out resulting some increase in the volume of the molecule. The increased distance

between the arms decrease the probability of intramolecular quenching, it is the reason of the UV-light irradiation induced elevation of fluorescence intensity. [S2]

T5 I recorded Time-Emission Matrices with increment of 10 nm on series of silicon carbide nanocrystals (SiC NCs). Beside the as-prepared, SiC NCs solved in methanol and doped with aluminium and a series of SiC NCs treated with different surface reduction methods were involved in the measurements. I constructed series of Time Resolved Area Normalized Emission Spectra (TRANES) curves, which revealed the presence of well separated emitting centres in all of the samples. [S1]

T6 I applied the Decay Associated Spectra (DAS) method in order to clarify the contribution of separated spectral components to the total fluorescence intensity. I demonstrated, that the spectra from DAS provide essential basic information about the origin of luminescence and with them it is possible to find connection between the emitting centres and the separated spectra. [S1]

9. Köszönetnyilvánítás

A Pécsi Tudományegyetem Természettudományi Kar Fizikai Intézet vezetőjének, Dr. Hebling Jánosnak köszönöm, hogy az Intézetben minőségi munkára inspiráló légkört teremt.

Köszönöm témavezetőmnek, Dr. Erostyák Jánosnak, hogy mindenben segítette a munkámat. Segített megtalálni a megfelelő kutatási irányokat és a közös cikkek elkészülésében hathatós segítséget nyújtott, időt és fáradságot nem kímélve nézte át és javította a kéziratokat, amelyek a segítsége nélkül valószínűleg sosem készültek volna el.

A szerzőtársaknak köszönöm a közös cikkek elkészítésében nyújtott segítséget!

Korábbi témavezetőmnek, Dr. Hantos Zoltánnak köszönöm azt, hogy megmutatta, milyen a nemzetközi szintű kutatómunka és alaposság és hogy emberileg is mindig helyes példát mutatott.

10. Saját publikációk

10.1. A disszertáció alapját képező cikkek

S1:

D. Beke, **T. Z. Jánosi**, B. Somogyi, D. Á. Major, Zs. Szekrényes, J. Erostyák, K. Kamarás, A. Gali

"Identification of Luminescence Centers in Molecular-Sized Silicon Carbide Nanocrystals"

J. Phys. Chem., vol. 120, pp. 685–691, 2016.

<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jpcc.5b09503>

S2:

T. Z. Janosi, G. Makkai, T. Kegl, P. Matyus, L. Kollar, and J. Erostyák

"Light-Enhanced Fluorescence of Multi-Level Cavitands Possessing Pyridazine Upper rim"

J. Fluoresc., 2015.

<http://link.springer.com/article/10.1007/s10895-015-1754-3>

S3:

T. Z. Janosi, J. Korppi-Tommola, Z. Csok, L. Kollar, P. Myllyperkio, and J. Erostyák

"Anthracene Fluorescence Quenching by a Tetrakis (Ketokarboxamid) Cavitand"

J. Spectrosc., vol. 2014, pp. 1–8, 2014.

<http://www.hindawi.com/journals/jspec/2014/708739/>

10.2. A témában megjelent posztterek

David Beke, Zsolt Szekrenyes, Janos Erostyák, **Tibor Janosi**, Katalin Kamarás, Adam Gali

"Time-Resolved Luminescence Spectroscopy of Silicon Carbide Quantum Dots"

6th Szeged International Workshop on Advances in Nanoscience

Szeged, 2014

David Beke, Zsolt Szekrenyes, **Tibor Janosi**, Janos Erostyák, Katalin, Kamarás, Adam Gali

"Surface dependent optical properties of Silicon Carbide quantum dots"

International Conference of Fundamental Processes in Semiconductor Nanocrystals

Oxford, 2014

Jánosi TZ, Beke D, Szekrényes Zs, Kamarás K, Gali A, Erostyák J

"Szilícium-karbid kvantum dotok fluoreszkáló centrumainak szétválasztása időemissziós mátrix analízisével"

VII. Szimpózium a hazai kvantumelektronikai kutatások eredményeiről

Budapest, 2014

Tibor Z. Jánosi, Géza Makkai, Tímea R. Kégl, László Kollár, János Erostyák

"Fluorescence quenching and energy transfer in newly derived cavitands' host-guest complexes"

1st International Caparica Conference on Chromogenic and Emissive Materials (IC3EM)
Caparica - Almada, 2014

TZ Janosi, J Korppi-Tommola, Zs Csok, L Kollar, P Myllyperkiö, J Erostyak
"Anthracene fluorescence quenching by tetrakis(ketokarboxamid)cavitand"
13th International Conference on Methods and Applications of Fluorescence (MAF13)
Genova, 2013

J Erostyak, G Makkai, **TZ Janosi**, Zs Csok, L Kollar
"Fluorescence quenching processes between anthracene and cavitands"
13th International Conference on Methods and Applications of Fluorescence (MAF13)
Genova, 2013

10.3. Egyéb cikkek

É. Sághy, É. Szőke, M. Payrits, Z. Helyes, R. Börzsei, J. Erostyák, **T. Z. János**i, G. Sétáló Jr, and J. Szolcsányi
"Evidence for the role of lipid rafts and sphingomyelin in Ca²⁺-gating of Transient Receptor Potential channels in trigeminal sensory neurons and peripheral nerve terminals"
Pharmacol. Res., vol. 100, pp. 101–116, 2015.

W. Habre, G. Albu, **T. Z. Janosi**, F. Fontao, B. S. von Ungern-Sternberg, M. Beghetti, and F. Petak
"Prevention of bronchial hyperreactivity in a rat model of precapillary pulmonary hypertension"
Respir. Res., vol. 12, no. 1, p. 58, 2011.

C. F. Myers, F. Fontao, **T. Z. Janosi**, K. Boda, F. Petak, and W. Habre
"Sevoflurane and desflurane protect cholinergic-induced bronchoconstriction of hyperreactive airways in rabbits"
Can. J. Anesth., no. 11, pp. 1007–1015, 2011.

W. Habre, **T. Z. János**i, F. Fontao, C. Meyers, G. Albu, J.-C. Pache, and F. Peták
"Mechanisms for lung function impairment and airway hyperresponsiveness following chronic hypoxia in rats"
Am. J. Physiol. Lung Cell. Mol. Physiol., vol. 298, no. 4, pp. L607–14, 2010.

L. Porra, F. Peták, S. Strengell, K. Neitola, **T. Z. Janosi**, H. Suhonen, P. Suortti, A. R. a Sovijärvi, W. Habre, and S. Bayat
"Acute cigarette smoke inhalation blunts lung responsiveness to methacholine and allergen in rabbit: differentiation of central and peripheral effects"
Am. J. Physiol. Lung Cell. Mol. Physiol., vol. 299, no. 2, pp. L242–51, 2010.

B. S. von Ungern-Sternberg, W. Habre, A. Regli, J.-C. Pache, F. Fontao, **T. Z. Janosi**, M. Beghetti, and F. Peták

"Precapillary pulmonary hypertension leads to reversible bronchial hyperreactivity in rats"
Exp. Lung Res., vol. 36, no. 3, pp. 129–39, Apr. 2010.

S. Bayat, S. Strengell, L. Porra, **T. Z. Janosi**, F. Petak, H. Suhonen, P. Suortti, Z. Hantos, A. R. a Sovijärvi, and W. Habre

"Methacholine and ovalbumin challenges assessed by forced oscillations and synchrotron lung imaging"

Am. J. Respir. Crit. Care Med., vol. 180, no. 4, pp. 296–303, 2009.

F. Peták, **T. Z. Janosi**, C. Myers, F. Fontao, and W. Habre

"Impact of elevated pulmonary blood flow and capillary pressure on lung responsiveness"

J. Appl. Physiol., vol. 107, no. 3, pp. 780–6, 2009.

S. Bayat, L. Porra, H. Suhonen, **T. Janosi**, S. Strengell, W. Habre, F. Petak, Z. Hantos, P. Suortti, and A. Sovijärvi

"Imaging of lung function using synchrotron radiation computed tomography: what's new?"

Eur. J. Radiol., vol. 68, no. 3 Suppl, pp. S78–83, 2008.

Z. Hantos, a Adamicza, **T. Z. János**i, M. V Szabari, J. Tolnai, and B. Suki

"Lung volumes and respiratory mechanics in elastase-induced emphysema in mice"

J. Appl. Physiol., vol. 105, no. 6, pp. 1864–1872, 2008.

T. Janosi, F. Peták, F. Fontao, D. R. Morel, M. Beghetti, and W. Habre

"Differential roles of endothelin-1 ETA and ETB receptors and vasoactive intestinal polypeptide in regulation of the airways and the pulmonary vasculature in isolated rat lung"

Exp. Physiol., vol. 93, no. 11, pp. 1210–9, 2008.

G. R. Zosky, **T. Z. Janosi**, A. Adamicza, E. M. Bozanich, V. Cannizzaro, A. N. Larcombe, D. J. Turner, P. D. Sly, and Z. Hantos

"The bimodal quasi-static and dynamic elastance of the murine lung"

J. Appl. Physiol., vol. 105, no. 2, pp. 685–692, 2008.

G. R. Zosky, A. N. Larcombe, O. J. White, J. T. Burchell, **T. Z. Janosi**, Z. Hantos, P. G. Holt, P. D. Sly, and D. J. Turner

"Ovalbumin-sensitized mice are good models for airway hyperresponsiveness but not acute physiological responses to allergen inhalation"

Clin. Exp. Allergy, vol. 38, no. 5, pp. 829–38, May 2008.

E. M. Bozanich, **T. Z. János**i, R. a Collins, C. Thamrin, D. J. Turner, Z. Hantos, and P. D. Sly

"Methacholine responsiveness in mice from 2 to 8 wk of age"

J. Appl. Physiol., vol. 103, no. May 2007, pp. 542–546, 2007.

T. Z. Jánosi, Á. Adamicza, G. R. Zosky, T. Asztalos, P. D. Sly, and Z. Hantos

"Plethysmographic estimation of thoracic gas volume in apneic mice"

J. Appl. Physiol., vol. 101, no. 2, pp. 454–9, 2006.

C. Thamrin, **T. Z. János**i, R. a. Collins, P. D. Sly, and Z. Hantos
“Sensitivity analysis of respiratory parameter estimates in the constant-phase model”
Ann. Biomed. Eng., vol. 32, no. 6, pp. 815–822, 2004.

Z. Hantos, R. a Collins, D. J. Turner, **T. Z. Janosi**, and P. D. Sly
“Tracking of airway and tissue mechanics during TLC maneuvers in mice”
J. Appl. Physiol., vol. 95, no. 4, pp. 1695–1705, 2003.

L. Gerencsér, **T. János**i, G. Laczkó, and P. Maróti
“Kinetic limitations in turnover of photosynthetic bacterial reaction center protein”
Acta Biol. Szeged., vol. 44, pp. 45–52, 2000.

11. Irodalomjegyzék

- [1] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, third ed. (Springer Science, Baltimore, USA, 2006).
- [2] B. Valeur, *Molecular Fluorescence Principles And Applications* (Wiley - VCH Verlag, Weinheim, Germany, 2001).
- [3] N. Periasamy, *Heterogeneity of Fluorescence Determined by the Method of Area-Normalized Time-Resolved Emission Spectroscopy*, 1st ed. (Elsevier Inc., 2008).
- [4] a. S. R. Koti and N. Periasamy, *Res. Chem. Intermed.* **28**, 831 (2002).
- [5] D. J. Cram, S. Karbach, H. E. Kim, C. B. Knobler, E. F. Maverick, J. L. Ericson, and R. C. Helgeson, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 2229 (1988).
- [6] D. J. Cram and J. M. Cram, *Container Molecules and Their Guests* (Royal Society of Chemistry, Cambridge, England, 1997).
- [7] B. Dietrich, *Comprehensive Supramolecular Chemistry* (Elsevier, Oxford, England, 1996).
- [8] C. D. Gutsche and J. F. Stoddart, *Calixarenes Revisited* (Royal Society of Chemistry, London, England, 1998).
- [9] P. Timmerman, W. Verboom, and D. N. Reinhoudt, *Tetrahedron* **52**, 2663 (1996).
- [10] V. Bohmer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **34**, 713 (1995).
- [11] C. Lewis and R. Ware, *Chem. Phys. Lett.* **15**, 290 (1972).
- [12] A. Airinei, R. I. Tigoianu, E. Rusu, and D. O. Dorohoi, *Dig. J. Nanomat. Biostruct.* **6**, 1265 (2011).
- [13] J. Thipperudrappa, D. S. Biradar, M. T. Lagare, and S. M. Hanagodimath, *Indian J. Pure Appl. Phys.* **42**, 648 (2004).
- [14] K. Datta and A. K. Mukherjee, *Spectrochim. Acta A* **65**, 261 (2006).
- [15] P. K. Behera and A. K. Mishra, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **71**, 115 (1993).
- [16] O. Stern and M. Volmer, *Phys. Zeitschr.* **20**, 183 (1919).
- [17] T. Arita, O. Kajimoto, M. Terazima, and Y. Kimura, *J. Chem. Phys.* **120**, 7071 (2004).
- [18] M. Smoluchowski, *Zeitschr. Phys. Chem.* **92**, 129 (1917).

- [19] K. Ichikawa, T. Suzuki, and N. Murata, *Phys. Biol.* **7**, 1 (2010).
- [20] A. Einstein, *Ann. Phys.* **322**, 549 (1905).
- [21] H. M. Suresh Kumar, R. S. Kunabenchi, J. S. Biradar, N. N. Math, J. S. Kadadevarmath, and S. R. Inamdar, *J. Lumin.* **116**, 35 (2006).
- [22] C. A. Parker., in *Photoluminescence Solut.* (Elsevier Publishing Co., Amsterdam-London-New York, 1968), pp. 220–226.
- [23] M. M. Puchalski, M. J. Morra, and R. Wandruszka, *Fresenius J. Anal. Chem.* **340**, 341 (1991).
- [24] Z. Csók, A. Takátsy, and L. Kollár, *Tetrahedron* **68**, 2657 (2012).
- [25] F. Galindo, M. I. Burguete, R. Gavara, and S. V. Luis, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **178**, 57 (2006).
- [26] A. Bezrukova, M. Lubomska, and M. Rogalski, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **20**, 70 (2009).
- [27] C. a. Heller, R. a. Henry, B. a. McLaughlin, and D. E. Bliss, *J. Chem. Eng. Data* **19**, 214 (1974).
- [28] Z. Li, Y. Dong, M. Ha, J. W. Y. Lam, Y. Dong, and L. Wu, *J. Phys. Chem. B* **110**, 2302 (2006).
- [29] A. Fissi, O. Pieroni, G. Ruggeri, and F. Ciardelli, *Macromolecules* **28**, 302 (1995).
- [30] N. Kawatsuki, H. Matsushita, T. Washio, J. Kozuki, M. Kondo, T. Sasaki, and H. Ono, *Macromolecules* **47**, 324 (2014).
- [31] I. Willner, *Acc. Chem. Res.* **30**, 347 (1997).
- [32] F. Ben L. and B. Wesley R., editors, *Photoswitchable Modulation of Biological Activities* (John Wiley & Sons. Inc., 2011).
- [33] J. Rao, A. Dragulescu-Andrasi, and H. Yao, *Curr. Opin. Biotechnol.* **18**, 17 (2007).
- [34] R. Bardhan, S. Lal, A. Joshi, and N. J. Halas, *Acc. Chem. Res.* **44**, 936 (2011).
- [35] R. Bardhan, W. Chen, M. Bartels, C. Perez-Torres, M. F. Botero, R. W. McAninch, A. Contreras, R. Schiff, R. G. Pautler, N. J. Halas, and A. Joshi, *Nano Lett.* **10**, 4920 (2010).
- [36] C. Joo, H. Balci, Y. Ishitsuka, C. Buranachai, and T. Ha, *Annu. Rev. Biochem.* **77**, 51 (2008).
- [37] J. Zhang, Y. Fu, D. Liang, R. Y. Zhao, and J. R. Lakowicz, *Langmuir* **24**, 12452 (2008).

- [38] J. Zhang, Y. Fu, and J. R. Lakowicz, *Bioconjug. Chem.* **18**, 800 (2007).
- [39] A. Waggoner, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **10**, 62 (2006).
- [40] G. S. Matouzenko, S. A. Borshch, E. Jeanneau, and M. B. Bushuev, *Chemistry* **15**, 1252 (2009).
- [41] D. Schweinfurth, S. Demeshko, S. Hohloch, M. Steinmetz, J. G. Brandenburg, S. Dechert, F. Meyer, S. Grimme, and B. Sarkar, *Inorg. Chem.* **53**, 8203 (2014).
- [42] M. R. Geraskina, A. T. Buck, and A. H. Winter, *J. Org. Chem.* **79**, 7723 (2014).
- [43] P. Gütllich, A. Hauser, and H. Spiering, *Angew. Chemie Int. Ed. English* **33**, 2024 (1994).
- [44] S. L. C. Moors, M. Hellings, M. De Maeyer, Y. Engelborghs, and A. Ceulemans, *Biophys. J.* **91**, 816 (2006).
- [45] P. D. Adams, Y. Chen, K. Ma, M. G. Zagorski, F. D. Sönnichsen, M. L. McLaughlin, and M. D. Barkley, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 9278 (2002).
- [46] R. W. Chambers, T. Kajiwara, and D. R. Kearns, *J. Phys. Chem.* **78**, 380 (1974).
- [47] M. Han and M. Hara, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 10951 (2005).
- [48] Y. Zhao, Y. Ci, and W. Chang, *Sci. China Ser. B Chem.* **40**, 434 (1997).
- [49] T. Z. Janosi, G. Makkai, T. Kegl, P. Matyus, L. Kollar, and J. Erostyak, *J. Fluoresc.* (2015).
- [50] D. M. Jameson and J. A. Ross, *Chem. Rev.* **110**, 2685 (2010).
- [51] T. Alper, *Nature* **4013**, 451 (1946).
- [52] U. Resch-Genger and K. Rurack, *Pure Appl. Chem.* **85**, 2005 (2013).
- [53] O. B. Berryman, A. C. Sather, and J. Rebek, *Org. Lett.* **13**, 5232 (2011).
- [54] Y. Kubo, K. Tsuruzoe, S. Okuyama, R. Nishiyabu, and T. Fujihara, *Chem. Commun. (Camb)*. **46**, 3604 (2010).
- [55] A. Satora and P. M. Bentler, *Psychometrika* **66**, 507 (2001).
- [56] K. J. Willis, A. G. Szabo, J. Drew, M. Zuker, and J. M. Ridgeway, *Biophys. J.* **57**, 183 (1990).
- [57] J. W. Petrich, M. C. Chang, D. B. McDonald, and G. R. Fleming, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 3824 (1983).

- [58] D. Creed, *Photochem. Photobiol.* **39**, 537 (1984).
- [59] I. Pochorovski, T. Knehans, D. Nettels, A. M. Müller, W. B. Schweizer, A. Caflisch, B. Schuler, and F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 2441 (2014).
- [60] S. Kunsági-Máté and K. Iwata, *Chem. Phys. Lett.* **473**, 284 (2009).
- [61] Z. Csók, T. Kégl, Y. Li, R. Skoda-Földes, L. Kiss, S. Kunsági-Máté, M. H. Todd, and L. Kollár, *Tetrahedron* **69**, 8186 (2013).
- [62] G. Rosario, *Properties and Applications of Silicon Carbide* (2011).
- [63] A. Sharma, S. J. Lee, Y. J. Jang, and J. P. Jung, **21**, 1 (2014).
- [64] J. W. Palmour, J. A. Edmond, H. S. Kong, and C. H. Carter, *Phys. B Condens. Matter* **185**, 461 (1993).
- [65] W. F. Koehl, B. B. Buckley, F. J. Heremans, G. Calusine, and D. D. Awschalom, *Nature* **479**, 84 (2011).
- [66] S. Castelletto, B. C. Johnson, V. Ivády, N. Stavrias, T. Umeda, A. Gali, and T. Ohshima, *Nat. Mater.* **13**, 151 (2014).
- [67] S. Barillet, M.-L. Juge, M. Laye, Y. Leconte, N. Herlin-Boime, C. Reynaud, and M. Carrière, *Toxicol. Lett.* **198**, 324 (2010).
- [68] D. Beke, Z. Szekrényes, D. Pálfi, G. Róna, I. Balogh, P. A. Maák, G. Katona, Z. Czigány, K. Kamarás, B. Rózsa, L. Buday, B. Vértessy, and A. Gali, *J. Mater. Res.* **28**, 205 (2013).
- [69] N. Schettini, M. J. Jaroszeski, L. West, and S. E. Saddow, *Hemocompatibility Assessment of 3C-SiC for Cardiovascular Applications*, First Edit (Elsevier Inc., 2012).
- [70] S. E. Saddow, *Silicon Carbide Biotechnology: A Biocompatible Semiconductor for Advanced Biomedical Devices and Applications* (2012).
- [71] J. Fan, X. Wu, P. Zhao, and P. Chu, *Phys. Lett. A* **360**, 336 (2006).
- [72] D. Beke, Z. Szekrényes, I. Balogh, M. Veres, E. Fazakas, L. K. Varga, K. Kamarás, Z. Czigány, and A. Gali, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 213108 (2011).
- [73] J. Botsoa, V. Lysenko, a. Géloën, O. Marty, J. M. Bluet, and G. Guillot, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 173902 (2008).
- [74] B. Mognetti, A. Barberis, S. Marino, F. Di Carlo, V. Lysenko, O. Marty, and A. Géloën, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **10**, 7971 (2010).

- [75] Z. Szekrényes, B. Somogyi, D. Beke, G. Károlyházy, I. Balogh, K. Kamarás, and A. Gali, *J. Phys. Chem. C* **118**, 19995 (2014).
- [76] D. Dai, X. Guo, and J. Fan, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 053115 (2015).
- [77] J. Y. Fan, X. L. Wu, H. X. Li, H. W. Liu, G. G. Siu, and P. K. Chu, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 041909 (2006).
- [78] J. Y. Fan, H. X. Li, W. N. Cui, D. J. Dai, and P. K. Chu, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 191911 (2010).
- [79] M. Vörös, P. Deák, T. Frauenheim, and A. Gali, *J. Chem. Phys.* **133**, 064705 (2010).
- [80] X. Wu, J. Fan, T. Qiu, X. Yang, G. Siu, and P. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 6 (2005).
- [81] A. S. R. Koti and N. Periasamy, *J. Chem. Phys.* **115**, 7094 (2001).
- [82] J. R. Knutson, D. G. Walbridge, and L. Brand, *Biochemistry* **21**, 4671 (1982).
- [83] J. R. Lakowicz, I. Gryczynski, Z. Gryczynski, K. Nowaczyk, and C. J. Murphy, *Anal. Biochem.* **280**, 128 (2000).
- [84] H. Marciniak and S. Lochbrunner, *Chem. Phys. Lett.* **609**, 184 (2014).
- [85] D. Beke, T. Z. Jánosi, B. Somogyi, D. Á. Major, Z. Szekrényes, J. Erostyák, K. Kamarás, and A. Gali, *J. Phys. Chem.* **120**, 685 (2016).
- [86] J. C. Cheang-Wong, A. Oliver, J. Roiz, J. M. Hernandez, L. Rodríguez-Fernández, J. G. Morales, and A. Crespo-Sosa, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. B* **177-177**, 490 (2001).